

BEITRÄGE ZUR STOSSINDUZIERTEN ROTATIONS- UND SCHWINGUNGS-
RELAXATION UND ZUR ZWEISTUFENIONISATION VON BENZOL

Dissertation

der

Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Günter Müller
aus Augsburg

München, 28. November 1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0003

BEITRÄGE ZUR STOSSINDUZIERTEN ROTATIONS- UND SCHWINGUNGS-
RELAXATION UND ZUR ZWEISTUFENIONISATION VON BENZOL

Dissertation

der

Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Günter Müller
aus Augsburg

München, 28. November 1984

1. Gutachter: Prof. K.L. Kompa / Prof. H. Walther

2. Gutachter: Prof. H.W. Schrötter

Tag der mündlichen Prüfung: 7. März 1985

Einleitung

Diese Arbeit ist meinen Eltern gewidmet.

Im ersten Teil wird zunächst die Bedeutung der Arbeit im Leben des Menschen und die Aufgaben der Pädagogik im Hinblick auf die Entwicklung des Individuums dargestellt.

Die zweite Hälfte der Arbeit ist in drei Abschnitte gegliedert. Im ersten Abschnitt wird die Entwicklung der Pädagogik von der Antike bis zur Neuzeit dargestellt. Im zweiten Abschnitt wird die Entwicklung der Pädagogik im 19. und 20. Jahrhundert dargestellt. Im dritten Abschnitt wird die Entwicklung der Pädagogik in der Gegenwart dargestellt.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Bedeutung der Arbeit im Leben des Menschen und die Aufgaben der Pädagogik im Hinblick auf die Entwicklung des Individuums dargestellt. Im zweiten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik von der Antike bis zur Neuzeit dargestellt. Im dritten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik im 19. und 20. Jahrhundert dargestellt. Im vierten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik in der Gegenwart dargestellt.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird die Bedeutung der Arbeit im Leben des Menschen und die Aufgaben der Pädagogik im Hinblick auf die Entwicklung des Individuums dargestellt. Im zweiten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik von der Antike bis zur Neuzeit dargestellt. Im dritten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik im 19. und 20. Jahrhundert dargestellt.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Bedeutung der Arbeit im Leben des Menschen und die Aufgaben der Pädagogik im Hinblick auf die Entwicklung des Individuums dargestellt. Im zweiten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik von der Antike bis zur Neuzeit dargestellt. Im dritten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik im 19. und 20. Jahrhundert dargestellt.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird die Bedeutung der Arbeit im Leben des Menschen und die Aufgaben der Pädagogik im Hinblick auf die Entwicklung des Individuums dargestellt. Im zweiten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik von der Antike bis zur Neuzeit dargestellt. Im dritten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik im 19. und 20. Jahrhundert dargestellt.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Bedeutung der Arbeit im Leben des Menschen und die Aufgaben der Pädagogik im Hinblick auf die Entwicklung des Individuums dargestellt. Im zweiten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik von der Antike bis zur Neuzeit dargestellt. Im dritten Teil wird die Entwicklung der Pädagogik im 19. und 20. Jahrhundert dargestellt.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die stoßinduzierte Schwingungsrelaxation von infrarotlaserangeregten Benzolmolekülen und die resonanzverstärkte Zweistufenionisation von Benzol untersucht.

In Kapitel 2 wurden zunächst die für das Verständnis der Spektroskopie des Benzolmoleküls wichtigen Grundlagen zusammengestellt.

Die Symmetrieeigenschaften des Moleküls, dessen Schwingungsstruktur und die Zerlegung der Schwingungsbewegungen in Normalkoordinaten wurden erläutert und die Auswahlregeln, Energie- und Intensitätsgleichungen für optische Übergänge zwischen den Rotationszuständen einzelner Schwingungsniveaus angegeben.

Mit Hilfe eines Computers konnte die Kontur der ν_{18} -Absorptionsbande unter Einbeziehung der Drehimpulsaufspaltung im Q-Zweig simuliert werden. Daraus ergeben sich zuverlässige Werte für die Corioliskonstante und für die Drehimpulskopplungskonstante. Ein sehr wichtiges Ergebnis war die Abschätzung der Dichte der absorbierenden Rotationszustände dieser Bande pro Wellenlängenintervall, die über das Sättigungsverhalten bei schmalbandiger IR-Laseranregung Aufschluß gibt.

Der Aufbau der elektronischen Valenzorbitale aus dem $2p_z$ -Elektronensystem der Kohlenstoffatome wurde dargestellt und das Prinzip der schwingungsinduzierten Dipolübergänge zwischen den niedrigsten elektronischen Zuständen des Moleküls im Rahmen der Herzberg-Teller-Theorie hergeleitet.

Von einem Computerprogramm wurden alle wichtigen Übergänge 1. Ordnung im Wellenlängenbereich zwischen 258 und 270 nm ermittelt und experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

Die Zusammenhänge zwischen Bindungseigenschaften der Valenzelektronen in unterschiedlichen elektronischen Zuständen und Formen eindimensionaler Potentialkurven wurden erläutert.

Auf die besonderen Konturen der rovibronischen Banden wurde näher eingegangen und diese rechnerisch nachvollzogen. Solche Simulationen waren

zum Verständnis des Sättigungsverhaltens bei schmalbandiger Laseranregung in den Kapiteln 3 und 4 von großem Nutzen.

Den Abschluß dieses Kapitels bildeten einige grundlegende Bemerkungen über das Relaxationsverhalten von elektronisch angeregtem Benzol und die Technik der laserinduzierten Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie (LIF).

In Kapitel 3 wurden Energieaustauschprozesse von schwingungsangeregtem Benzol im elektronischen Grundzustand unter Stößen mit Argonatomen untersucht.

Ein CO_2 -Infrarotlaser bestrahlte bei 1037.43 cm^{-1} ein gasförmiges Gemisch aus Benzol und Argon. Mit laserinduzierter Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie wurde die Änderung der Besetzungen von 22 verschiedenen Schwingungszuständen gemessen. Aus dem Verhalten der Besetzung bei Variation des Argondruckes waren die Informationen zu erhalten, welche es erlaubten, die Umverteilungsraten von Rotations- und Schwingungsenergie abzuschätzen.

Ein verbreitetes informationstheoretisches Modell erwies sich zur Beschreibung des Schwingungsenergie transfers als geeignet. Die Ergebnisse bestärken die Annahmen, daß für Austauschraten von Schwingungsenergie die Energieabstände der Zustände von entscheidender Bedeutung sind. Quantitative Werte für die Effektivität von Stößen auf die Energieumverteilung und die Abhängigkeit von den Energieunterschieden konnten ermittelt werden. Es zeigte sich deutlich, daß die Raten für den Energieaustausch von Rotations- und Schwingungsenergie im elektronischen Grundzustand S_0 langsamer als für ähnliche Prozesse im elektronisch angeregten Zustand S_1 sind.

Das informationstheoretische Modell lieferte für höher angeregte Zustände zu hohe Raten für die Umverteilung von Schwingungsenergie. Es ist zu vermuten, daß neben den Energieabständen auch die Änderungen der Schwingungsquantenzahlen für die Transferraten eine entscheidende Rolle spielen.

Kapitel 4 befaßte sich mit der Zweistufenionisation von Benzol.

Ein Ziel war die Bestimmung des Ionisationsquerschnittes aus dem S_1 -Zustand. Es zeigte sich, daß schon bei niederen Benzoldrücken und nicht allzu hohen Energiedichten des anregenden UV-Laserlichtes, starke Rekombinationseffekte der primär erzeugten Ladungsträger zum Unterschätzen des Ionisationsquerschnittes führen können.

Es wurde ein Modell zur Beschreibung dieses Prozesses angegeben und daraus eine Gleichung abgeleitet, die es möglich machte, aus den gemessenen Signalen auf die realen Ionenzahlen zu extrapolieren.

Der ermittelte Ionisationsquerschnitt von $2.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ bestätigte die Erwartung, hohe Ionenausbeuten erhalten zu können.

Das Ionisationsspektrum der rovibronischen Bande 6_1^0 zeigte nach entsprechender Korrektur zur Kompensation von Rekombinationseffekten keine Unterschiede zum laserinduzierten Fluoreszenz-Anregungsspektrum (LIF).

Der Vergleich von Ionisationsspektren und Fluoreszenzspektren über einen längeren Wellenlängenbereich und mehrere Banden hinweg offenbarte keine strukturellen, dafür aber Intensitätsunterschiede. Daraus konnte der Schluß gezogen werden, daß als Hauptmechanismus des Überganges von S_1 ins Ion "direkte Ionisation" dominiert. Die Variation des Ionisationsquerschnittes je nach Ausgangsschwingungszustand in S_1 und Überschußenergie zeigte Franck-Condon-Eigenschaften.

Für die totalsymmetrische Mode ν_1 war es möglich, auf deren Potentialkurven im elektronischen Grundzustand S_0 , im elektronisch angeregten Zustand S_1 und im Ion zu schließen und die zugehörigen Bindungseigenschaften des abgetrennten Elektrons zu ermitteln.

Kapitel 5 gab einen Überblick über den Einsatz von rechnergesteuerter Datenerfassung und Datenauswertung der oben beschriebenen Experimente.

Die benutzten Meßgeräte wurden vorgestellt und ihre Aufgaben beschrieben.

Das Verfahren der Computersteuerung durch "Hardware-Interrupt" wurde erläutert und die Struktur der benutzten Datenerfassungsprogramme und Auswertprogramme anhand von Flußdiagrammen erklärt.

Der Computereinsatz und die Entwicklung geeigneter Programme war eine wesentliche Voraussetzung zur Durchführung und Auswertung der Experimente. Der Umfang dieser Arbeit hätte mehr als das dreifache betragen, wäre eine knapp kommentierte Sammlung aller Programmausdrucke beigelegt.

Die Erkenntnisse, die aus zahlreichen Details der Datenerfassung unter Einsatz des rechnerprogrammierbaren CAMAC-Systems gewonnen werden konnten, sind auch auf andere Anwendungen übertragbar.

Ausblick

In weiterer Zukunft ist geplant, die Modellrechnungen zur stoßinduzierten Schwingungsrelaxation von Benzol zu erweitern. Dann soll auch die Änderung der Schwingungsquantenzahlen bei der Umverteilung von Schwingungsenergie berücksichtigt werden. Daneben werden die gerade begonnenen Messungen der Zweistufenionisation von Benzol mit UV-Lasern verschiedener Wellenlänge fortgesetzt.

BEITRÄGE ZUR STOSSINDUZIERTEN ROTATIONS- UND SCHWINGUNGS- RELAXATION UND ZUR ZWEISTUFENIONISATION VON BENZOL

Seite

Zusammenfassung

1.	Einleitung	3
2.	Grundlagen der Spektroskopie von Benzol	7
2.1	Geometrische Struktur des Benzolmoleküls	7
2.2	Schwingungsstruktur des Benzolmoleküls	8
2.3	Rotationsstruktur des Benzolmoleküls	11
2.4	Elektrische Dipolübergänge zwischen Schwingungs- zuständen	13
2.5	Elektronische Energiezustände des Benzolmoleküls	21
2.6	Absorptionsspektroskopie des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 von Benzol	25
2.7	Die Technik der laserinduzierten Fluoreszenz- Anregungsspektroskopie (LIF) angewendet auf die vibronischen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge von Benzol	50
3.	Stoßinduzierte Umverteilung von Rotations- und Schwin- gungsenergie im elektronischen Grundzustand S_0 von Benzol	51
3.1	LIF-Spektren von Benzol mit und ohne Infrarotlaseran- regung	51
3.2	Auswertung der experimentellen Ergebnisse der LIF-Messungen	59
3.3	Ratengleichungsmodell zur theoretischen Beschrei- bung des Energietransfers zwischen rovibronischen Zuständen in S_0	71
3.4	Diskussion der Ergebnisse des Ratengleichungs- modelles	82

4.	Zweistufenionisationsspektroskopie von Benzol	89
4.1	Ratengleichungen der Zweistufenionisation und Näherungslösungen	89
4.2	Bestimmung des Ionisationsquerschnittes bei Anregung der Bande $6_0^1 16_1^1$ des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges	91
4.3	Vergleich des Zweistufenionisationsspektrums der rovibronischen Bande 6_1^0 mit deren LIF-Spektrum	106
4.4	Vergleich von Zweistufenionisationsspektren und LIF-Spektren im Bereich zwischen 260 - 270 nm	110
4.5	Untersuchung des Mechanismus des Zweistufenionisationsprozesses	113
4.6	Ein verbessertes Experiment zur Untersuchung des Ionisationsprozesses von Benzol aus Schwingungszuständen des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1	123
5.	Datenerfassung und Datenauswertung	126
5.1	Aufbau des Datenerfassungssystems	126
5.2	Synchronisation der Datenerfassung	128
5.3	Struktur des Datenerfassungsprogrammes BENZ	129
5.4	Das "Hardware-Interrupt"-Verfahren in Microcomputern	131
5.5	Flußdiagramm des Unterprogrammes GETDAT von BENZ	134
5.6	Speicherung der Meßdaten	136
5.7	Auswertung der Meßdaten	136
6.	Literatur	138
7.	Anhang	
	FORTRAN-Programm zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren für harmonische Oszillatoren	140

1. Einleitung

Schon vor mehreren hundert Jahren war Alchimisten geläufig, daß sie chemische Reaktionen enorm beschleunigen, oder oftmals auch erst in Gang bringen konnten, wenn sie ihr Substanzgemisch einer hohen Temperatur aussetzten. Die physikalische Erklärung für dieses Phänomen war ihnen aber nicht bekannt.

Heute weiß man, daß die kleinsten Bausteine, die komplexere Stoffe charakterisieren, Gebilde aus elastisch aneinander gebundenen Atomen, sogenannte Moleküle sind. In der gasförmigen oder flüssigen Phase einer Substanz bewegen sie sich mehr oder weniger unkoordiniert im ihnen zur Verfügung stehenden Raum. Dabei kollidieren sie oft miteinander oder mit den Gefäßwänden und tauschen Energie aus, die sie in Form von kinetischer Energie, Rotationsenergie und Schwingungsenergie ihrer Atome mit sich tragen. Im makroskopischen Mittel stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem jeder "aktive" Freiheitsgrad gleich viel Energie speichert. Diese mittlere Energie ist proportional zur von außen meßbaren Temperatur.

Eine Zufuhr von Wärme in das System äußert sich damit auch in einer verstärkten Schwingungsbewegung der Moleküle. Die Bindungen der Atome, die wie an Federn aneinanderhängen, werden so mehr und mehr gelockert, bis schließlich, vielleicht beim Stoß mit einem anderen Molekül, "Federn" reißen und das Molekül zerbricht. Dies kann der Ausgangspunkt für spontane Reaktionen sein, die als Ergebnis neue Verbindungen liefern können.

Wie man leicht erkennt, ist diese Art der Reaktionssteuerung ziemlich unselektiv. Bei vielatomigen Molekülen überträgt sich die angebotene Energie gleichverteilt auf alle Schwingungsfreiheitsgrade. Ein Molekül wird letztlich vorwiegend an der gleichen Stelle brechen, nämlich dort, wo zufällig die schwächste Bindung, die von der Natur gelegte Sollbruchstelle, vorliegt. Die Möglichkeit, definierte neue Verbindungsstellen zu erhalten, ist eingeschränkt.

Seit einigen Jahren gibt es Infrarotlaser hoher Leistung, die genügend schmalbandig sind, um einzelne Schwingungsformen (Moden) in Molekülen

selektiv anzuregen. Bei einigen Molekülen reicht sogar die Verschiebung der Schwingungsfrequenzen in verschiedenen Isotopen aus, um nur einen Verbindungstyp anzuregen. Wenn es bis zur Dissoziation kommt, lassen sich auf diese Weise laserchemisch Isotope trennen. Für SF_6 und einige andere Verbindungen wurde dies bereits mit Erfolg demonstriert, und es ist ein angestrebtes Ziel, dies möglichst auf viele weitere Moleküle (z. B. UF_6) mit gleichem Ergebnis auszudehnen.

Allerdings sind die Wege zu einer präparativen Chemie mit Unterstützung von Lasern noch durch eine Reihe von Hindernissen verstellt.

Zum einen sind in vielatomigen Molekülen die meisten Moden nicht infrarot anregbar, und für manche IR-aktive Schwingung keine geeigneten Laserwellenlängen verfügbar. Auch ist die Isotopenselektivität der IR-Anregung nur in kleinen Molekülen genügend hoch. Und schließlich sind leider nur wenige Moleküle tatsächlich so stark anregbar, daß es bis zur Dissoziation kommt.

Da die Energiezustände jeder Molekülschwingung diskret sind, können nur Energiebeträge geeigneter Größe übertragen werden. Im Resonanzfall erfüllt die Photonenenergie des IR-Lasers genau diese Bedingung. Jedes absorbierte IR-Quant befördert das Molekül eine Anregungsstufe weiter, d. h. bringt es stärker zum Schwingen.

Leider sind die Energiezustände einer Mode nicht äquidistant, sondern werden mit wachsender Energie durch anharmonische Verschiebungen kleiner oder größer. Dadurch geraten die anregenden Photonen bereits nach wenigen Schritten aus der Resonanz und können nicht weiter absorbiert werden und der Vielphotonenanregungsprozeß bleibt meist schon weit unterhalb der Dissoziationsgrenze stecken.

Trotzdem kennt man etwa hundert Moleküle, die unter stoßfreien Bedingungen über diese Hürde hinweg von einem IR-Laser dissoziiert werden können. Dabei absorbieren sie annähernd 30 IR-Quanten. Dieses Verhalten ist bisher theoretisch kaum voraussagbar, zumal aus den Kleinsignalabsorptionsspektren nicht hervorgeht, wann Vielphotonendissoziation auftritt.

In gewisser Weise kann die Vielfalt der Rotationsstruktur Anharmonizitäten kompensieren. Prinzipiell muß aber auch für Rotationszustände ein "erlaubter" Weg aus resonanten Schritten nach "oben" existieren.

Anharmonizitäten in der "Schwingungsenergieleiter" kommen praktisch bei allen Molekülen vor. Dadurch sollte letztlich eine Vielphotonenanregung bis zur Dissoziation in einer einzigen Mode unter keinen Umständen möglich sein. Es wird daher vermutet, daß bei den bekannten positiven Beispielen wegen der wachsenden Dichte von "inneren" Energiezuständen der Moleküle mit steigender Energie für die Vielphotonendissoziation lediglich die ersten Stufen der Anregungsleiter das Nadelöhr darstellen, das es zu überwinden gilt.

In diesem Zusammenhang ist natürlich besonders von Interesse, inwieweit interne Rotations- und Schwingungsrelaxationsprozesse den Anregungsvorgang mitbestimmen und ob es theoretische Modelle gibt, die zur Beschreibung der beobachteten Phänomene geeignet sind.

Als eine der erfolgreichsten Methoden zur Untersuchung der Struktur von Molekülen und intramolekularen Prozessen hat sich in jüngster Zeit die Spektroskopie mit Hilfe von Lasern erwiesen. In Kapitel 3 wird auf diese Weise die stoßinduzierte Umverteilung von Rotations- und Schwingungsenergie in Benzol im elektronischen Grundzustand mit Argon als Stoßpartner während und nach IR-Laseranregung untersucht. Dazu wird das Benzol im Anschluß an den Infrarotpuls von einem ebenfalls gepulsten UV-Laser veränderlicher Wellenlänge (frequenzverdoppelter Farbstofflaser) zur Fluoreszenz angeregt und deren Intensität analysiert. Benzol bietet sich für diese Technik besonders an, da es über ein diskretes, sehr gut zugeordnetes UV-Spektrum mit vielen Schwingungsbanden verfügt. Darüberhinaus kann dieses Molekül als stellvertretend für die wichtige Klasse der aromatischen Verbindungen angesehen werden. Als Stoßpartner wurde Argon ausgesucht, um entsprechende Vergleiche mit Relaxationsmessungen des elektronisch angeregten Zustandes S_1 von Benzol aus der Literatur zu ermöglichen.

Durch die Entwicklung leistungsfähiger und frequenzveränderlicher UV-Laserlichtquellen in den vergangenen Jahren ist eine weitere, ganz neue spektroskopische Technik, nämlich die Multiphotonenionisation von

Molekülen möglich geworden. Die Vorteile dieser Methode, die eine Ionisation durch sukzessive Absorption mehrerer UV-Photonen eines intensiven Laserpulses ausnützt, sind vor allen Dingen die große Empfindlichkeit und Selektivität der Anregung und die leichte und effektive Nachweisbarkeit der erzeugten Ladungsträger. Dies ist sowohl in der Massenspektrometrie als auch in gaschromatographischen Analyseverfahren von großem Nutzen.

Darüberhinaus wird die Multiphotonenionisation auch zur Untersuchung elektronischer Anregungszustände eines Moleküles eingesetzt. Dabei wird die Wellenlänge der Photonen so eingestellt, daß ein ganzzahliges Vielfaches der Photonenenergie mit der Energie des gewünschten elektronischen Zustandes übereinstimmt. Diese Resonanz mit einem reellen Zwischenzustand läßt die Ausbeute an erzeugten Ionen gewaltig ansteigen und für zahlreiche spektroskopische Aussagen über die Struktur des angeregten elektronischen Zustandes nutzen. Je höher allerdings die Ordnung des Prozesses ist, d. h. je mehr Photonen bis zur Ionisation absorbiert werden müssen, umso größere Laserleistungen sind nötig, um "ausreichend" viele Ionen zu erzeugen.

Die Multiphotonenionisation erlaubt auch die Untersuchung von solchen Molekülen oder Molekülzuständen, die herkömmlichen optischen Methoden aufgrund fehlender Fluoreszenz oder sehr kleiner Lebensdauer bislang nicht zugänglich waren, wie z. B. hochliegende Rydbergzustände oder Ionen.

Dies trifft vor allen Dingen für das Ion des Benzolmoleküls zu, über dessen innere Struktur bisher wenige Informationen vorliegen. Im Gegensatz zu fast allen seiner halogenierten Derivate läßt es sich nämlich nicht mit Hilfe von laserinduzierter Fluoreszenz untersuchen.

Die Zweistufenionisation von Benzol, die in Kapitel 4 benutzt wird, vermittelt einige interessante neue Einblicke in die Struktur des Ions. Der Ionisationsquerschnitt aus Schwingungszuständen des niedrigsten elektronisch angeregten Zustandes S_1 und Einflüsse anderer nahe der Ionisationsgrenze liegender elektronischer Zustände liefern Aussagen von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Vielphotonenionisation und deren Anwendung als spektroskopische Technik.

2. Grundlagen der Spektroskopie von Benzol

In diesem Kapitel werden einige wichtige Grundlagen über das Benzolmolekül und seine spektroskopischen Eigenschaften zusammengestellt, soweit sie für die nachfolgenden Kapitel von Bedeutung sind.

2.1 Geometrische Struktur des Benzolmoleküls

Eine anschauliche Darstellung des Benzolmoleküls in seiner Gleichgewichtslage zeigt Abbildung 2.1

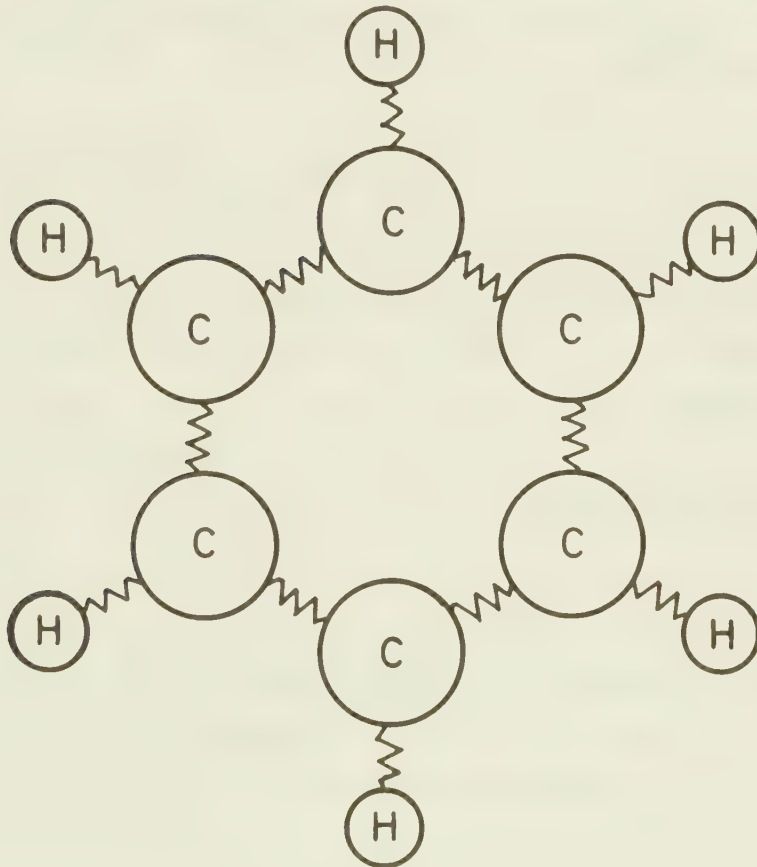


Abb. 2.1: Geometrische Struktur des Benzolmoleküls

Das Molekül ist eben und hat eine sechszählige Rotationssymmetrie. Die genauesten Werte für die Bindungslängen in seinem niedrigsten Energiezustand stammen aus der Rotations-Ramanspektroskopie /1/ und aus Elektronenstreuexperimenten /2/. Es ergaben sich

$r(\text{C-C}) = 139.7 \text{ pm}$

und

$r(\text{C-H}) = 108.2 \text{ pm}$

2.2 Schwingungsstruktur des Benzolmoleküls

Ein Molekül ist kein starres Gebilde. Wie in Abbildung 2.1 durch Federn symbolisiert, bestehen zwischen den einzelnen Bindungspartnern elastische Kräfte, die es den Atomen erlauben, sich um ihre Gleichgewichtslage zu bewegen.

In einem System mit 12 Atomen bestehen insgesamt 36 Freiheitsgrade für räumliche Bewegungen. Davon entfallen 30 auf Schwingungen, drei auf Rotationen um die Hauptträgheitsachsen und ebenfalls drei beschreiben Translationsbewegungen.

Schwingungen lassen sich in diesem Molekül in kartesischen Koordinaten nur durch sehr komplizierte Gleichungen darstellen. Allerdings kann jede beliebige Bewegung in eine Überlagerung von einfachen Grundschiebungen, sogenannte Normalschwingungen oder Moden zerlegt werden. In einer Normalschwingung bewegen sich alle Atome des Moleküls periodisch mit gleicher Frequenz und Phase.

2.2.1 Normalschwingungen

Eine wichtige (infrarotaktive) Normalschwingung in Benzol ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile geben die Richtung und die Amplitude der Bewegung der einzelnen Atome an. Es ist nur eine entartete Koordinate gezeichnet. Die zweite ergibt sich, wenn alle Pfeile um 90° im Uhrzeigersinn gedreht werden /3/.

Aufgrund seiner geometrischen Form gehört Benzol der Symmetriegruppe D_{6h} an. Die einzelnen Symmetrieklassen dieser Gruppe und die irreduziblen Darstellungen der verschiedenen Symmetrietypen sind aus der Charaktertabelle für D_{6h} (vgl. Tab. 2.1) ersichtlich /3/.

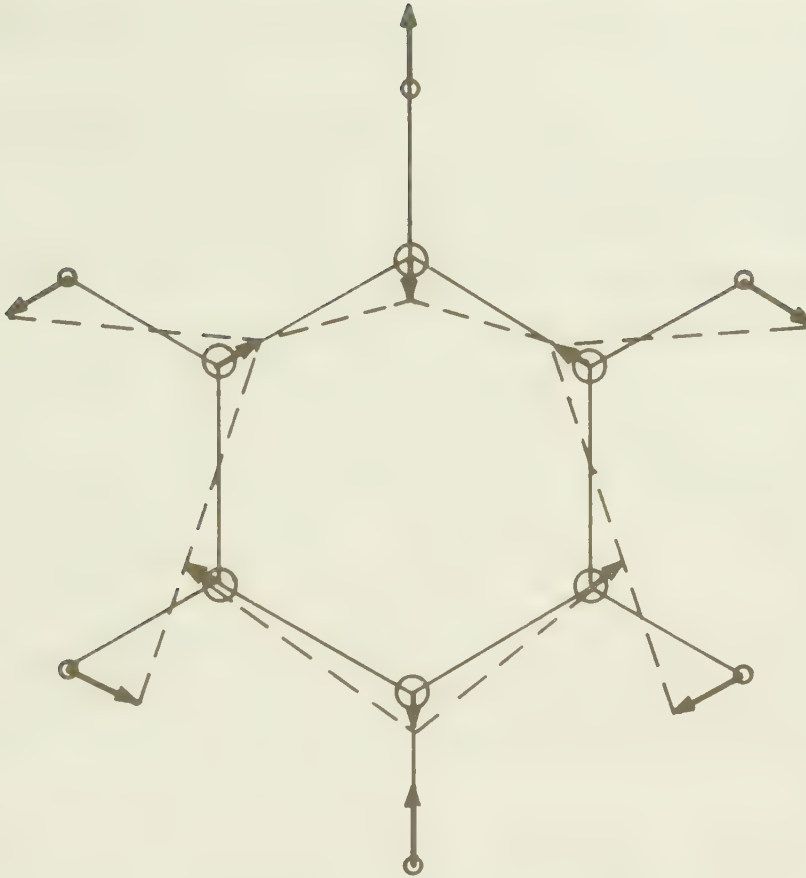


Abb. 2.2: Normalkoordinate u_{18} von Benzol

Mit Gleichung (2.1) läßt sich jede reduzible Darstellung in ihre irreduziblen Komponenten zerlegen /4/.

$$z_i = 1/24 \cdot \sum_C n_C \cdot X(C) \cdot X_i(C) \quad (2.1)$$

z_i	Zahl der Komponenten des Symmetrietyps "i"
n_C	Zahl der Elemente der Symmetrieklasse C
$X(C)$	Reduzible Darstellung
$X_i(C)$	Irreduzible Darstellung des Symmetrietyps "i"

Man erhält daraus mit Tabelle 2.2 die Symmetrietypen der verschiedenen Normalkoordinaten und ihre Häufigkeit.

$$\Gamma = 2 \cdot A_{1g} + 2 \cdot A_{2g} + 2 \cdot A_{2u} + 2 \cdot B_{1u} + 2 \cdot B_{2g} + 2 \cdot B_{2u} + 2 \cdot E_{1g} + 4 \cdot E_{1u} + 4 \cdot E_{2g} + 2 \cdot E_{2u}$$

Je eine A_{2g} -Koordinate und E_{1g} -Koordinate entfallen auf reine Rotationsbewegungen und ein A_{2u} -Typ bzw. ein E_{1u} -Typ auf einfache Translationen.

$\begin{smallmatrix} R_c \\ X_j \end{smallmatrix}$	E	$2C_6$	$2C_6^2$	C_6^3	$3C_2$	$3C_2$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	I	Aktivität
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Raman
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	IR (p_z)
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	1	2	Raman
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	-2	IR ($p_{x,y}$)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	2	Raman
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	1	-2	

Tab. 2.1: Charaktertabelle der Punktgruppe D_{6h}

E	$2C_6$	$2C_6^2$	C_6^3	$3C_2$	$3C_2$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	I
36	0	0	0	-4	0	12	4	0	0	0	0

Tab. 2.2: Reduzible Darstellung der Punktgruppe D_{6h} auf Basis der Normalkoordinaten

Den Symmetrietypen A_{2u} und E_{1u} gehören auch die Operatoren des elektrischen Dipolmoments $\hat{p}_{x,y}$ und $\hat{p}_z$ an (vgl. Tab. 2.1).

Zehn der insgesamt 30 Eigenschwingungen des Moleküls beschreiben entartete Bewegungszustände mit gleicher Energie; sie werden deshalb gewöhnlich als eine Mode aufgefaßt.

Eine Zusammenstellung der 20 Normalschwingungen mit Angabe der Auslenkungsart und der Schwingungsenergien für den elektronischen Grundzustand ist in Tabelle 2.3 angegeben /5/.

2.2.2 Schwingungszustände und Schwingungsenergien

Die Schwingungszustände des Moleküls werden durch die Quantenzahlen V_i und l_i charakterisiert; V_i gibt an, mit wievielen Quanten Mode "i" angeregt ist und l_i beschreibt die Größe des Drehimpulses um die Figuren- achse des Moleküls, der von der Anregung der i-ten Mode herrührt. (Als Figuren- achse wird die Gerade bezeichnet, die senkrecht auf der Molekül- ebene steht und durch das Inversionszentrum geht.)

Nur entartete Schwingungen verursachen solche Drehimpulse. Dabei kommen Werte von $l_i = V_i, V_i-2, V_i-4, \dots 0$ oder 1 vor. Für nicht entartete Schwingungen gilt stets $l_i = 0$.

Mit Hilfe dieser Quantenzahlen läßt sich auch die Energie eines Schwin- gungszustandes angeben.

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{20} \omega_i \cdot V_i + \sum_{j=k}^{20} \sum_{k=1}^{20} x_{jk} \cdot V_j \cdot V_k + \sum_{j=k}^{20} \sum_{k=1}^{20} g_{jk} \cdot l_j \cdot l_k \quad (2.2)$$

ω_i sind die Fundamentalschwingungsfrequenzen, x_{jk} die Anharmonizi- tätskonstanten; die Konstanten g_{jk} beschreiben die Wechselwirkung der Drehimpulse der individuellen Moden. Die Nullpunktenergie wurde Null gesetzt /3/.

2.3 Rotationsstruktur des Benzolmoleküls

Das Benzolmolekül ist ein ebener symmetrischer Kreisel. Seine Rotations- zustände werden durch zwei Quantenzahlen J und K charakterisiert. Dabei beschreibt J die Größe des Gesamtdrehimpulses und K dessen Projektion auf die Figuren- achse des Moleküls.

Die Energie eines einzelnen Rotationszustandes wird durch den Ausdruck

$$E_{\text{rot}} = B \cdot (J \cdot (J+1) - 1/2 \cdot K^2) + B \cdot K \cdot \zeta_{\text{eff}} \quad (2.3)$$

gegeben.

Mode	Symmetrie	Auslenkung	Frequenz /cm ⁻¹
1	A _{1g}	Ringdehnung	993
2	A _{1g}	C-H-Dehnung	3073
3	A _{2g}	C-H-Biegung (par.)	1350
4	B _{2g}	Ringdeformation	707
5	B _{2g}	C-H-Biegung (senk.)	990
6	E _{2g}	Ringdeformation	608
7	E _{2g}	C-H-Dehnung	3056
8	E _{2g}	Ringdehnung	1599
9	E _{2g}	C-H-Biegung (par.)	1178
10	E _{1g}	C-H-Biegung (senk.)	846
11	A _{2u}	C-H-Biegung (senk.)	674
12	B _{1u}	Ringdeformation	1010
13	B _{1u}	C-H-Dehnung	3057
14	B _{2u}	Ringdehnung	1309
15	B _{2u}	C-H-Biegung (par.)	1146
16	E _{2u}	Ringdeformation	399
17	E _{2u}	C-H-Biegung (senk.)	967
18	E _{1u}	C-H-Dehnung	1037
19	E _{1u}	Ringdehn. u. -deform.	1482
20	E _{1u}	C-H-Biegung (par.)	3064

Tab. 2.3: Normalschwingungen von Benzol mit Auslenkungsart und Schwingungsenergien im elektronischen Grundzustand /3/ in gebräuchlicher Wilson'scher Numerierung /6/

B wird Rotationskonstante genannt und entspricht dem Quotienten aus $\hbar^2$ und dem polaren Trägheitsmoment des Moleküls. Sie hat die Dimension einer Energie und wird, wie in der Spektroskopie meist üblich, in Wellenzahlen (Einheit cm⁻¹) angegeben.

Für die Gleichgewichtslage des Moleküls im elektronischen Grundzustand hat B die Größe 0.1896 cm^{-1} /7/. Dieser Wert verkleinert sich geringfügig wenn Schwingungen angeregt sind /3/ (vgl. auch Abschn. 2.4.2). In unterschiedlichen elektronischen Anregungszuständen des Moleküls kann diese Konstante deutlich variieren /7/ (vgl. Abschn. 2.6.6).

Der zweite Term der Energieformel enthält den Beitrag, der sich aus der Corioliswechselwirkung der Schwingungen des Moleküls und dessen Rotationsbewegung ergibt. ξ_{eff} ist die effektive Corioliskonstante. Sie ergibt sich aus den Corioliskonstanten ξ_i der Normalschwingungen, deren Werte zwischen -1 und +1 liegen.

$$\xi_{\text{eff}} = \sum_i l_i \cdot \xi_i \quad (2.4)$$

Der Wert der Corioliskonstanten beeinflusst entscheidend die Kontur der Rotations-Schwingungsbanden des Moleküls (vgl. Abschn. 2.4.2).

2.4 Elektrische Dipolübergänge zwischen Schwingungszuständen

Elektrische Dipolübergänge sind zwischen allen Zuständen η_1 und η_2 möglich, für welche die Integrale

$$\int \eta_2^* \cdot \hat{p}_{x,y} \cdot \eta_1 \cdot dQ \quad (2.5a)$$

oder

$$\int \eta_2^* \cdot \hat{p}_z \cdot \eta_1 \cdot dQ \quad (2.5b)$$

von Null verschieden sind /4/.

Dies ist aus Symmetriegründen genau dann der Fall, falls das direkte Produkt /4/ der Symmetrietypen von η_1 , η_2 und $\hat{p}_{x,y}$ bzw. $\hat{p}_z$ mindestens eine Komponente vom Typ A_{1g} enthält.

Von den 20 Normalschwingungen des Benzols sind deswegen nur jene der Symmetrietypen A_{2u} und E_{1u} aus dem Grundzustand infrarot anregbar; das sind die Schwingungen ν_{11} , ν_{18} , ν_{19} und ν_{20} . Darüberhinaus gibt es noch eine Anzahl von (meist aber sehr schwachen) Absorptionen von Kombinationsbanden, etwa $\nu_{10} + \nu_{17}$, die im Absorptionsspektrum nachgewiesen

werden können und jeweils die Übergänge aus thermisch besetzten Zuständen, die als "heiße Banden" bezeichnet werden /3/.

2.4.1 Übergänge mit Dipolmoment senkrecht zur Figurenachse des Moleküls

(zwischen nicht-entartetem und entartetem Zustand)

Für die optischen Übergänge zwischen Rotationszuständen zweier Schwingungsniveaus gelten Auswahlregeln für die Änderungen der Rotationsquantenzahlen J und K. Sie sind abhängig von der Orientierung des elektrischen Dipoloperators in Bezug auf die Figurenachse des Moleküls.

Für Benzol unterscheidet man zwei grundlegende Übergangsformen, nämlich Übergänge mit Dipolmoment parallel zur Figurenachse des Moleküls (p_z) und Übergänge mit Dipolmoment senkrecht zur Figurenachse ($p_{x,y}$) /3/.

Letztere sind im folgenden von Interesse.

In diesem Fall werden die zulässigen Änderungen der Rotationsquantenzahlen durch die Gleichungen

$$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \quad \text{P-, Q-, R-Zweig} \quad (2.6a)$$

$$\Delta K = K' - K'' = \pm 1 \quad \text{p-, r-Untierzweig} \quad (2.6b)$$

beschrieben /3/.

Die zweifach gestrichenen Größen beziehen sich auf den Ausgangszustand, die einfach gestrichenen Quantenzahlen auf den Endzustand der Anregung.

Aus Gleichung (2.3) ergeben sich die Positionen der einzelnen Rotationslinien:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{sub}} + (B' - B'') \cdot J^2 - (B' + B'') \cdot J - 1/2 \cdot (B' - B'') \cdot K^2 \quad \text{P-Zweig} \quad (2.7a)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{sub}} + (B' - B'') \cdot J \cdot (J+1) - 1/2 \cdot (B' - B'') \cdot K^2 \quad \text{Q-Zweig} \quad (2.7b)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{sub}} + (B' - B'') \cdot J^2 + (3 \cdot B' - B'') \cdot J - 1/2 \cdot (B' - B'') \cdot K^2 \quad \text{R-Zweig} \quad (2.7c)$$

$\tilde{u}_{\text{sub}}$ heißt Bandenursprung und ist von K und ΔK abhängig. Zu jedem K ergeben sich zwei Unterbanden mit P,Q,R-Struktur, die je nach Änderung von K als p- bzw. r-Unterzweige bezeichnet werden.

Nach den Auswahlregeln wechselwirken die $l = 0$ -Ausgangszustände in p-Unterbanden mit $l = -1$ -Endzuständen und in r-Unterbanden mit $l = +1$ -Endzuständen /3/. Daher liegen die Ursprünge der p,r-Unterbanden bei

$$\tilde{u}_{\text{sub}} = \tilde{u}_0 - 1/2 \cdot (B' - B'') \cdot K - (1/2 + \zeta_{\text{eff}}) \cdot B' \pm (1 + \zeta_{\text{eff}}) \cdot B' \cdot K \quad (2.8)$$

wobei ein Minuszeichen für r- und ein Pluszeichen für p-Zweige zu setzen ist.

$\tilde{u}_0$ ist die Differenz der Schwingungsenergien der wechselwirkenden Zustände.

Die Bandenursprünge $\tilde{u}_{\text{sub}}$ haben gleiche Abstände von $(1 + \zeta_{\text{eff}}) \cdot B'$. Diese Größe entscheidet auch maßgeblich über das Aussehen der Gesamtbande. Für Werte von ζ_{eff} nahe +1 liegen die Ursprünge der Unterbanden so weit auseinander, daß diese sich nur zu einer relativ breiten Bande ohne ausgeprägte Strukturen überlagern können. Dagegen fallen für ζ_{eff} -Werte nahe -1 die Ursprünge aller Unterbanden nahezu aufeinander. Die Einhüllende dieser Bande ist dann von einer Parallelbande ($\Delta K = 0$) nicht zu unterscheiden.

Die Differenz der Rotationskonstanten ist für Schwingungszustände ein und desselben elektronischen Zustandes meist sehr klein. In guter Näherung ist $(B' - B'')/B' \leq 0.01$ /3,8/.

Die Intensität einer einzelnen Rotationslinie wird durch den Ausdruck

$$I(J,K) \sim HL(J,K) \cdot G(J,K) \cdot \exp(-E'_{\text{rot}}/kT) \quad (2.9)$$

bestimmt.

Der Faktor $\exp(-E'_{\text{rot}}/kT)$ beschreibt die thermische Besetzung des Ausgangszustandes, $G(J,K)$ dessen statistisches Gewicht (vgl. Tab. 2.4) und $HL(J,K)$ sind die Hoenl-London-Faktoren.

$$HL(J,K) = \frac{(J-1+K) \cdot (J+K)}{J \cdot (2 \cdot J+1)} \quad \text{P-Zweig} \quad (2.10a)$$

$$HL(J,K) = \frac{(J+1+K) \cdot (J+K)}{J \cdot (J+1)} \quad \text{Q-Zweig} \quad (2.10b)$$

$$HL(J,K) = \frac{(J+2+K) \cdot (J+1+K)}{(J+1) \cdot 2 \cdot J+1)} \quad \text{R-Zweig} \quad (2.10c)$$

Das obere Vorzeichen gilt für $\Delta K = +1$, das untere Vorzeichen für $\Delta K = -1$. Für $K = 0$ und $\Delta K = +1$ müssen die Werte für den R-Zweig mit 2 multipliziert werden.

Die Hönl-London-Faktoren begünstigen die R-Zweige der $\Delta K = +1$ -Subbanden und ebenso die P-Zweige der $\Delta K = -1$ -Subbanden für große K-Werte; dagegen treten r P-Zweige und p R-Zweige in den Hintergrund.

2.4.2 Die Rotations-Schwingungsbande ν_{18} von Benzol

Eine senkrechte Rotations-Schwingungsbande mit pseudo-parallelem Charakter ist die Absorptionsbande der Schwingung ν_{18} von Benzol mit einem Absorptionsmaximum bei 1037.45 cm^{-1} (vgl. Abb. 2.3).

Für spätere Zwecke ist es nützlich die Kontur dieser Absorptionsbande genauer zu untersuchen.

Neben ihrer quasi-parallelen Bandstruktur zeigt diese Absorptionsbande Phänomene im Q-Zweig, die durch die Energie- und Intensitätsgleichungen (2.3), (2.9) und (2.10a-c) nicht beschrieben werden.

Der Ausdruck (2.3) für die Energie eines Rotationszustandes stellt lediglich die Diagonalmatrixelemente des Hamilton-Operators eines ebenen symmetrischen Kreisels dar. Die Näherung der exakten Energieeigenwerte durch die Diagonalelemente der Energiematrix gilt nur eingeschränkt. Allerdings sind nur wenige nicht-diagonale Matrixelemente in dieser Näherung vernachlässigt. Eine größere Rolle spielen nur Terme, die die Kopplung von Zuständen unterschiedlicher Drehimpulsquantenzahlen " l " beschreiben /10/.

Für den oberen E_{1u} -Zustand der ν_{18} -Bande von Benzol sind die Wechselwirkungen zwischen Niveaus mit $\Delta l = 2$ und $\Delta K = 2$ maßgebend.

Symmetrie	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E ₁	E ₂
K = 0 , J gerade	7	3	13	1	11	9
K = 0 , J ungerade	3	7	1	13	11	9
K = 6 n	10	10	14	14	22	18
K = 6 n ± 1	11	11	9	9	19	25
K = 6 n ± 2	9	9	11	11	25	19
K = 6 n + 3	14	14	10	10	18	22

n = 0,1,2,... (alle Werte müssen mit 2·J + 1 multipliziert werden)

Tab. 2.4 Statistische Gewichte der rovibronischen
Zustände von Benzol

Die nicht-diagonalen Matrixelemente sind von der Form:

$$-1/4 \cdot q_{18} \cdot \sqrt{((V+1)^2 - l^2) \cdot (J \cdot (J+1) - K \cdot (K+1)) \cdot (J \cdot (J+1) - K \cdot (K-1))} \quad (2.11)$$

Da die l-Aufspaltungskonstante im allgemeinen klein gegen die Rotationskonstante B ist, wird der Einfluß dieses Terms auf die Energieniveaus der wechselwirkenden Zustände jedoch erst dann wesentlich, wenn diese nahezu in ihrer Energie entartet sind.

Die Energiedifferenz der Zustände mit Quantenzahlen l = +1, K+1 und l = -1, K-1 ist durch

$$\Delta E(1, K+1; -1, K-1) = -2 \cdot K \cdot B \cdot (1 + \xi_{18}) \quad (2.12)$$

gegeben.

Aus den Gleichungen (2.11) und (2.12) sieht man, daß die größten Einflüsse für kleine K-Werte, d. h. für Gesamtdrehimpulse nahezu senkrecht zur Figurenachse und für ξ_{18} -Werte um -1, also gerade für eine Pseudo-

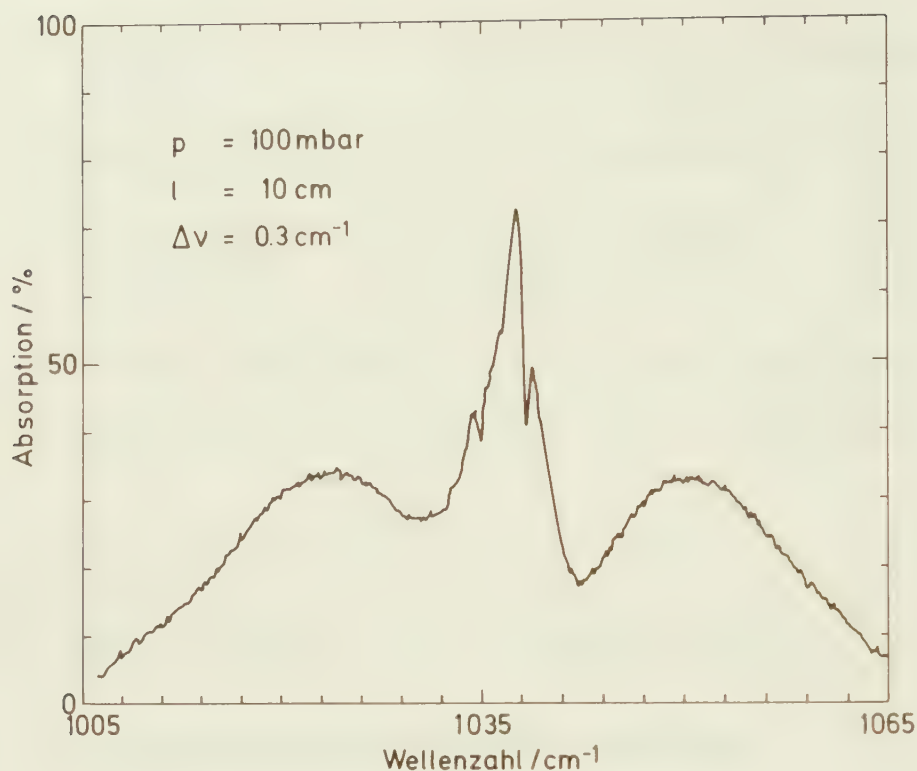


Abb. 2.3 ν_{18} -Absorptionsbande von Benzol

parallelbande zu erwarten sind. Die Verschiebung der betroffenen Rotationslinien und die Variation der Intensitäten aufgrund der Störung (2.11) verursachen in diesem Fall die Aufspaltung des Q-Zweiges der Bande in einen Hauptzweig und einen Seitenzweig nach kürzeren Wellenlängen hin.

Eine Computersimulation der Bandkontur der ν_{18} -Absorptionsbande soll Aufschluß über den Bandenursprung und die Größen der Konstanten B_{18} , q_{18} und ζ_{18} geben.

Wie man aus Tabelle 2.3 entnehmen kann, hat Benzol mehrere Moden niedriger Energie (ν_4 , ν_6 , ν_{11} und ν_{16}). Im schwingungslosen Grundzustand befinden sich bei Raumtemperatur deshalb nur knapp 60% der Moleküle.

Die untersuchte Absorptionsbande ν_{18} beinhaltet somit zu einem hohen Grad auch Anregungen aus "heißen Banden". Mit großer Wahrscheinlichkeit gehört die Struktur 3.25 cm^{-1} links vom Absorptionsmaximum zum anharmonisch verschobenen Absorptionsspektrum des Zustandes $\nu_{16} = 1$ (häufigere Notation 16_1 , vgl. Abschn. 2.6.3) /11/.

Jede theoretische Beschreibung des Absorptionsspektrums, die sich nur auf Konstanten des Grundzustandes und des Zustandes 18_1 stützt, kann deshalb nicht in allen Details das gemessene Spektrum reproduzieren. Andererseits ist eine Rechnung mit zu vielen freien Parametern ebenfalls nicht sinnvoll.

Das Resultat einer Computersimulation mit Anpassung der Größen $B_{18} - B_0$, q_{18} und ξ_{18} und des Bandenursprungs ist in Abbildung 2.4 wiedergegeben.

Die Energieauflösung der einzelnen Rotationslinien betrug in der Rechnung 0.06 cm^{-1} . Zum Vergleich der Computerkontur mit der gemessenen Absorptionskurve wurde nachträglich die Spektrometerauflösung von 0.3 cm^{-1} simuliert.

Es wurde versucht, den Einfluß der wichtigsten "heißen Bande" $\nu_{18} + \nu_{16} - \nu_{16}$ zu berücksichtigen.

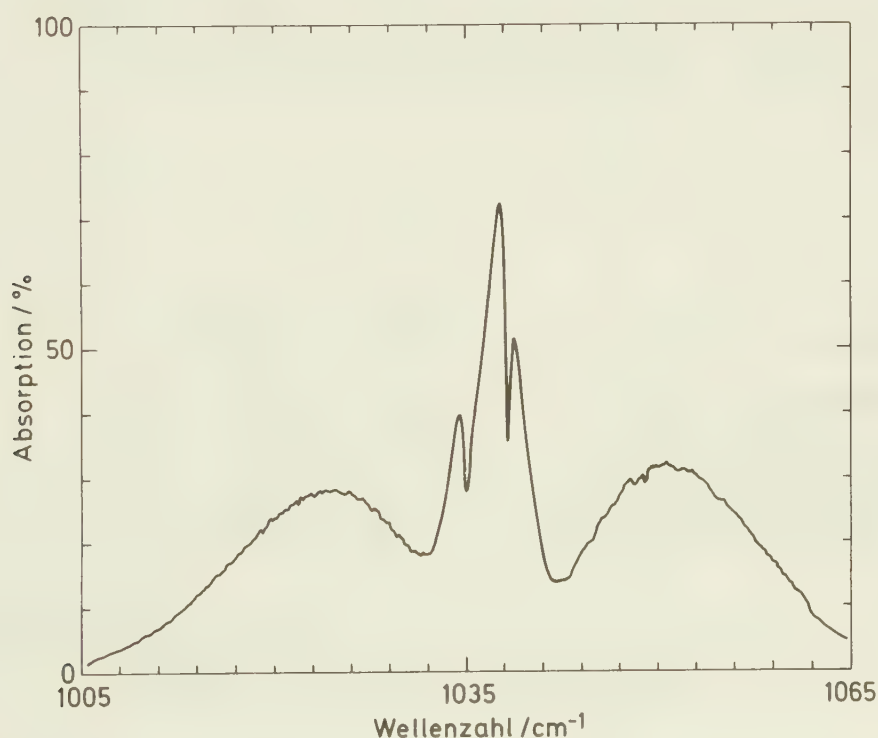


Abb. 2.4: Computersimulation der ν_{18} -Absorptionsbande von Benzol unter Berücksichtigung der "heißen Bande" $\nu_{18} + \nu_{16} - \nu_{16}$ (s. Text)

Die Mode ν_{16} hat eine Corioliskonstante vom Wert Null, da sie keine radiale Auslenkungskomponente enthält /3/. Aus demselben Grund ergibt sich auch keine Änderung des polaren Trägheitsmomentes des Moleküls im Zustand 16_1 . Die Rotationskonstante B_{16} stimmt mit B_0 überein. Vernachlässigt man die etwas unterschiedlichen statistischen Gewichte der rovibronischen Zustände von 16_1 mit Ausnahme der Entartung, dann ist ein um 3.25 cm^{-1} verschobenes Grundzustandsspektrum, das mit Boltzmann-Faktor gewichtet wurde, eine gute Näherung für das Absorptionsspektrum dieser "heißen Bande".

Zwei Banden dieser Art wurden in der Computersimulation superponiert. Die drei Konstanten $B_{18} - B_0$, q_{18} und ζ_{18} wurden dann so angepaßt, daß sich die beste Übereinstimmung mit Aufspaltung und Breite des Q-Zweiges und den relativen Höhen der beiden "Spitzen" der Messung ergab.

Dabei ließ sich die Corioliskonstante am zuverlässigsten mit einem Fehler kleiner 5% bestimmen. Etwas weniger sicher, aber noch mit einem Fehler unter 10%, ergab sich die Konstante q_{18} zur Beschreibung der l-Aufspaltung. Relativ ungenau war lediglich die Differenz der Rotationskonstanten $B_{18} - B_0$ in beiden Schwingungszuständen festzulegen (+ 100%, - 50%).

Die besten Werte sind in Tabelle 2.5 zusammengestellt.

Bandenursprung $\tilde{\omega}_{18}$:	$1038.25 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$
l - Aufspaltung q_{18} :	$5 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$
Corioliskonstante ζ_{18} :	-0.650 ± 0.033
Diff. d. Rot. konst. $B_{18} - B_0$:	$-1 \cdot 10^{-4} \pm \underset{1}{0.5} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Tab. 2.5: Durch Computersimulation ermittelte Konstanten der ν_{18} -Absorptionsbande von Benzol

Erst nach Abschluß dieser Arbeit wurden Ergebnisse veröffentlicht, die aus einer Simulationsrechnung unter Einbeziehung von Zentrifugalenergie-terminen mit Anpassung an einzelne Rotationslinien eines hochaufgelösten Fourier-Transform-Spektrums der Bande ν_{18} resultieren /11/. Die Präzisionsdaten liegen innerhalb der Fehlergrenzen der oben angegebenen Werte.

Sinn dieser Simulation war vor allen Dingen, einen Schätzwert für die Dichte ρ der Rotationszustände pro Wellenlängenintervall zu erhalten, die zur Anregung der ν_{18} -Bande beitragen. Dieses Ergebnis wird in Kapitel 3 im Zusammenhang mit der schmalbandigen Infrarotlaseranregung des Übergangs benutzt. Die wichtige Abhängigkeit der Größe ρ von den Konstanten $B_{18} - B_0$, q_{18} und ζ_{18} wird dort diskutiert.

2.5 Elektronische Energiezustände des Benzolmoleküls

Das leitende Prinzip für die Konstruktion der Wellenfunktionen eines Moleküls oder dessen Bindungsorbitale besteht darin, daß man die wohl-bekannten Orbitale der atomaren Bausteine zu solchen Linearkombinationen zusammenfügt (LCAO/MO), die den Symmetrieebedingungen des Moleküls genügen /4,12/.

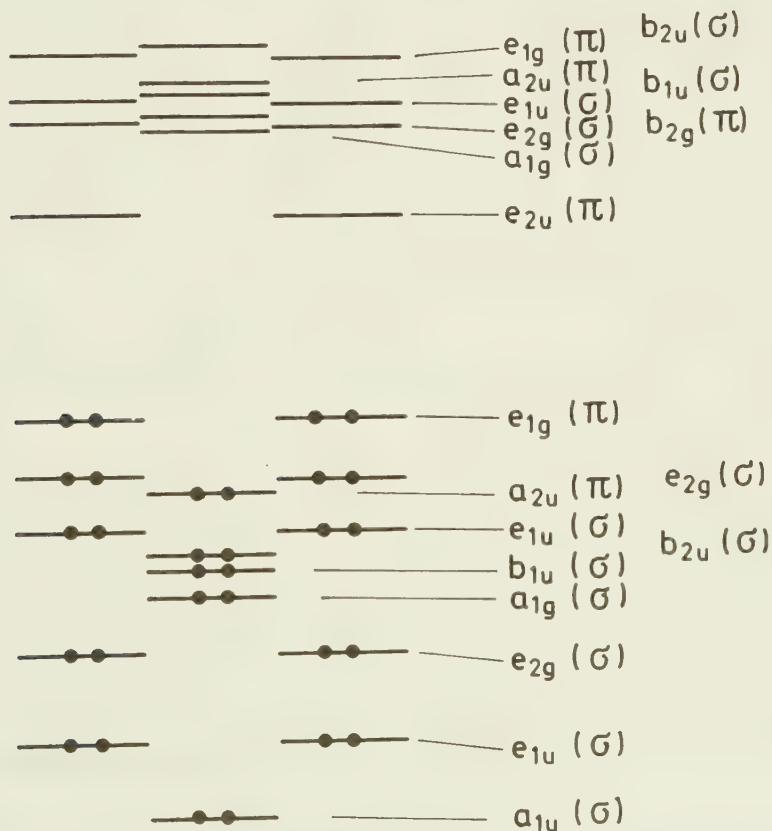


Abb. 2.5

Anordnung der Valenzorbitale von Benzol mit Kennzeichnung der im elektronischen Grundzustand besetzten Zustände

2.5.1 Valenzzustände

Die Valenzzustände von Benzol werden aus den im Grundzustand besetzten Orbitalen der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gebildet. Eine vollständige Anordnung der Valenzorbitale zeigt Abbildung 2.5 /13/.

Die obersten besetzten und die untersten leeren Orbitale des Moleküls entstehen aus Kombinationen der $2p_z$ -Orbitale der Kohlenstoffe.

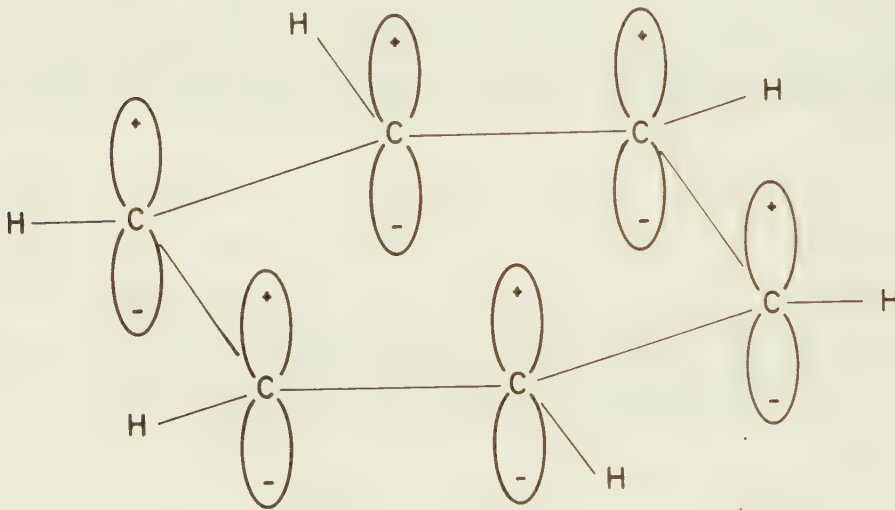


Abb. 2.6 System der $2p_z$ -Orbitale der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül

Diese bilden die Basis einer reduziblen Darstellung der Punktgruppe D_{6h} , die in Tabelle 2.6 angegeben ist.

E	$2C_6$	$2C_6^2$	C_6^3	$3C_2$	$3C_2$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	I
6	0	0	0	-2	0	-6	2	0	0	0	0

Tab. 2.6: Reduzible Darstellung der $2p_z$ -Kohlenstofforbitale in der Punktgruppe D_{6h}

Mit Hilfe von Gleichung (2.1) findet man die irreduzible Zerlegung

$$\Gamma = a_{2u} \oplus b_{2g} \oplus e_{1g} \oplus e_{2u}$$

Für die Zustände a_{2u} und e_{1g} wurden Bindungsenergien von -13.55 eV bzw. -9.25 eV berechnet /13/. Diese Werte stimmen mit den Messungen der Photoelektronenspektroskopie (Ionisationspotentiale 9.24 eV und 13.8 eV) bestens überein /14,15/.

In Abbildung 2.7 sind die Orbitale a_{2u} , e_{1g} , e_{1u} und b_{2g} mit ihren relativen Energieabständen aufgetragen.

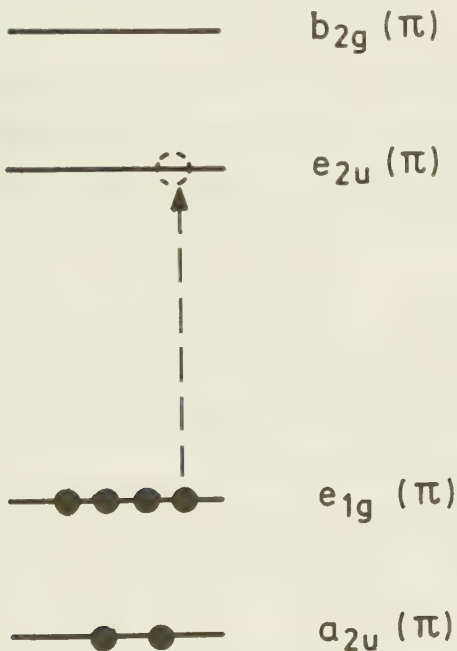


Abb. 2.7: Schema der obersten besetzten und untersten unbesetzten π -Valenzorbitale von Benzol, die von den $2p_z$ -Kohlenstofforbitalen gebildet werden.

Im elektronischen Grundzustand des Moleküls ist das Orbital a_{2u} mit zwei und das entartete Orbital e_{1g} mit vier der sechs $2p_z$ -Elektronen der Kohlenstoffatome besetzt. Da alle Elektronen gepaart sind, ist dieser Zustand totalsymmetrisch (a_{1g}) und hat Spin Null.

In den niedrigsten elektronisch angeregten Zuständen befindet sich eines der vier e_{1g} -Elektronen im untersten freien Orbital e_{2u} .

Das direkte Produkt der sich ergebenden ungepaarten entarteten Zustände e_{1g} und e_{1u} führt auf die in Tabelle 2.7 angegebene reduzierbare Darstellung.

E	$2C_6$	$2C_6^2$	C_6^3	$3C_2$	$3C_2$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	I
4	-1	1	-4	0	0	4	0	0	-1	1	4

Tab. 2.7: Reduzible Darstellung des "direkten Produkts" der entarteten e_{1g} - und e_{2u} -Orbitale.

Man zerlegt sie wieder mit Gleichung (2.1) in die irreduziblen Komponenten

$$\Gamma = b_{1u} \oplus b_{2u} \oplus e_{1u}$$

Jeder dieser Zustände existiert in der Konfiguration als Singulett- oder Triplett-Zustand, jenachdem ob die Spins der ungepaarten Elektronen gleich - oder entgegengesetzt gerichtet sind. Dabei ist jeweils die Triplettformation energetisch günstiger als der entsprechende Singulett-Zustand.

Die Energien der einzelnen Zustände sind in verschiedenen Modellen berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen worden. Die sich daraus ergebende Zuordnung ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

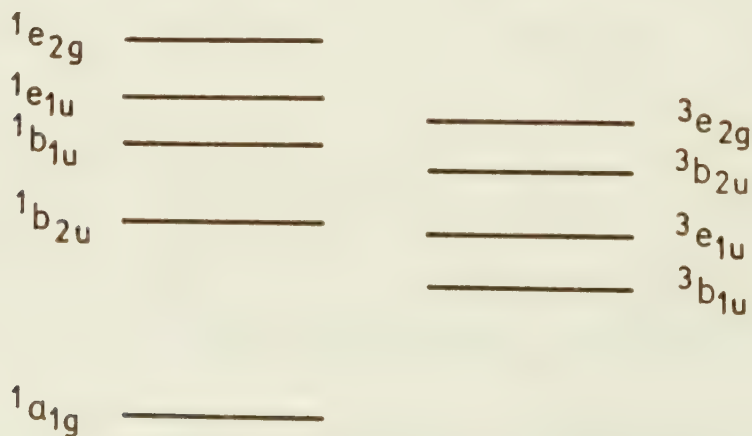


Abb. 2.8: Elektronische Energiezustände von Benzol aus der Anregung eines e_{1g} -Valenzelektrons in ein e_{2u} -Orbital

Für die Bezeichnung der untersten Zustände wird häufig die Nomenklatur $S_0(a_{1g})$, $S_1(b_{2u})$, $S_2(b_{1u})$ bzw. $T_1(b_{2u})$, $T_2(b_{1u})$ oder auch nur S_0 , S_1 , S_2 , T_1 und T_2 benutzt.

2.5.2 Rydbergzustände

Aus Linearkombinationen von einem oder mehreren elektronisch angeregten Atomzuständen entstehen Orbitale, in denen die Elektronen einen mehr oder weniger ionischen Kern in "grossen" Abständen "umkreisen". In Analogie zu Atomen spricht man auch hier von Rydbergzuständen des Moleküls.

Der erste Rydbergzustand, der aus der Anregung eines $2p_z$ -Elektrons in ein $3s$ -Orbital resultiert, wurde mit Hilfe der Multiphotonenionisation bei 6.3 eV gefunden /16,17/.

Rydbergzustände zeigen stets sehr ähnliche Gleichgewichtsgeometrien, die zudem eng verwandt zu den Grundzuständen des neutralen Moleküls und vor allen Dingen des Ions sind /18/.

Die einzelnen Rydbergserien konvergieren gegen verschiedene Ionisationspotentiale des Moleküls. Zustände in der Nähe der Ionisationsgrenze können mitunter eine besondere Rolle bei der Ionisation von Molekülen spielen. Darauf wird in Kapitel 4 hingewiesen.

2.6 Absorptionsspektroskopie des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 von Benzol

Die rein elektronische Anregung des S_1 -Zustandes aus dem elektronischen Grundzustand S_0 ist aus Symmetriegründen verboten, da keines der direkten Produkte von a_{1g} , b_{2u} und den Symmetrietypen der Dipoloperatoren eine totalsymmetrische Komponente enthält (vgl. Gl. (2.5 a-b)). Trotzdem ist die gemessene Absorption bei 260 nm (4.8 eV) diesem Übergang zuzuordnen /7/.

2.6.1 Herzberg-Teller-Übergänge und ihre Auswahlregeln

Wie Herzberg und Teller zeigten, kann ein Übergangsdipolmoment für optisch verbotene elektronische Übergänge durch Schwingungen geeigneter

ter Symmetrie induziert werden /19/.

In der statischen Born-Oppenheimer-Näherung zur Bestimmung der Eigenzustände eines Moleküls werden die Kernbewegungen von den Bewegungen der Elektronen separiert. Die elektronischen Wellenfunktionen $\phi^o(q, Q)$ werden für einen kernkoordinatenunabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}(q, Q_0)$ (Q_0 : Gleichgewichtslage der Atomkerne in Normalkoordinaten) berechnet.

$$\hat{H}(q, Q_0) \cdot \phi^o(q, Q) = E^o \cdot \phi^o(q, Q_0) \quad (2.13)$$

Die Schwingungszustände $\eta(Q)$ des Moleküls werden meist durch ein Produkt eindimensionaler Harmonischer-Oszillator-Wellenfunktionen $\eta^i(Q_i)$ beschrieben.

$$\eta(Q) = \prod_{i=1}^{20} \eta^i(Q_i) \quad (2.14)$$

Die Gesamtwellenfunktion $\psi^o(q, Q)$ eines Eigenzustandes des Moleküls erhält man schließlich als Produkt der elektronischen Wellenfunktion mit der Schwingungswellenfunktion.

$$\psi^o(q, Q) = \phi^o(q, Q_0) \cdot \eta(Q) \quad (2.15)$$

Dieser Ansatz ist tatsächlich für viele Probleme angemessen. Im Falle des Benzols ist er jedoch nicht geeignet die $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption zu beschreiben, weil die "Bahnen" der Elektronen von den Auslenkungen der schwingenden Kerne beeinflusst werden.

Die Herzberg-Teller-Theorie betrachtet den Beitrag $\hat{H}'$ der Kernkoordinaten Q zum Gesamt-Hamiltonoperator.

$$\hat{H}(q, Q) = \hat{H}(q, Q_0) + \hat{H}' \quad (2.16)$$

als Term im Sinne der Störungstheorie und entwickelt die elektronische Wellenfunktion $\psi(q, Q)$ nach den Basisfunktionen zu $\hat{H}(q, Q_0)$.

Es gilt bei Entwicklung in erster Ordnung

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^{20} \left(\frac{\partial \hat{H}(q, Q)}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \cdot \hat{Q}_i \quad (2.17)$$

$$\Psi_m(q, Q) = \Psi_m^0(q, Q) + \sum_{l \neq m} c_{lm} \cdot \Psi_l^0(q, Q) \quad (2.18)$$

mit

$$c_{lm} = \frac{1}{E_m^0 - E_l^0} \cdot \int \Psi_l^{0*} \cdot \left(\sum_{i=1}^{20} \left(\frac{\partial \hat{H}(q, Q)}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \cdot \hat{Q}_i \right) \cdot \Psi_m^0 \cdot dq \quad (2.19)$$

Gleichung (2.19) sagt unter anderem aus, daß besonders energetisch eng benachbarte elektronische Zustände durch die Kernbewegungen gemischt werden.

Die Koeffizienten c_{lm} sind aus Symmetriegründen aber nur dann von Null verschieden, falls mindestens ein Integrand eine totalsymmetrische Komponente enthält. Da der Hamiltonoperator selbst totalsymmetrisch ist, muß notwendigerweise für mindestens ein "i" in einem der direkten Produkte

$$\Gamma(\phi_l^0) \otimes \Gamma(Q_i) \otimes \Gamma(\phi_m^0) \quad (2.20)$$

eine solche Komponente enthalten sein.

2.6.2 Anwendung der Herzberg-Teller Entwicklung auf den Dipolübergang zwischen den Zuständen S_0 und S_1

Der b_{2u} -Zustand S_1 wird zu diesem Zweck nach seinen Nachbarniveaus b_{1u} und e_{1u} mit Koeffizienten c_1 und c_2 wie in Gleichung (2.19) entwickelt.

$$\Psi_{b_{2u}} = \Psi_{b_{2u}}^0 + c_1 \cdot \Psi_{b_{1u}}^0 + c_2 \cdot \Psi_{e_{1u}}^0 \quad (2.21)$$

Das Dipolmoment zwischen den beiden Zuständen a_{1g} und b_{2u} ist

$$p = \iint \phi_{b_{2u}}^* \cdot \eta_{b_{2u}}^* \cdot \hat{p} \cdot \phi_{a_{1g}} \cdot \eta_{a_{1g}} \cdot dq \cdot dQ \quad (2.22)$$

Die Größen $\eta_{a_{1g}}$ und $\eta_{b_{2u}}$ stehen hierbei für die Kernwellenfunktionen der wechselwirkenden elektronischen Zustände.

Da der Dipoloperator nur auf die elektronischen Komponenten der Wellen-

funktionen wirkt, läßt sich Gleichung (2.22) umschreiben in

$$p = \int \eta_{b_{2u}}^* \cdot \hat{p}_e \cdot \eta_{a_{1g}} \cdot dQ \quad \text{mit} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_e = & \int \phi_{b_{2u}}^{0*} \cdot \hat{p} \cdot \phi_{a_{1g}}^0 \cdot dq + c_1 \cdot \int \phi_{b_{1u}}^{0*} \cdot \hat{p} \cdot \phi_{a_{1g}}^0 \cdot dq + \\ & c_2 \cdot \int \phi_{e_{1u}}^{0*} \cdot \hat{p} \cdot \phi_{a_{1g}}^0 \cdot dq \end{aligned} \quad (2.24)$$

Man sieht, daß die ersten beiden Summanden von Gleichung (2.24) aus Symmetriegründen verschwinden müssen. Das Integral des dritten Termes ist von Null verschieden, denn der Dipolübergang von einem a_{1g} -Niveau in ein e_{1u} -Niveau ist erlaubt. (Im Absorptionsspektrum findet man diese Resonanz bei 180 nm (6.8 eV)).

Das Dipolmoment ist dann ungleich Null, wenn der erste Faktor c_2 des dritten Terms

$$c_2 = \frac{1}{E_{b_{2u}}^0 - E_{e_{1u}}^0} \cdot \int \phi_{e_{1u}}^{0*} \cdot \left(\sum_{i=1}^{20} \left(\frac{\partial \hat{H}(q, Q)}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \cdot \hat{Q}_i \right) \cdot \phi_{b_{2u}}^0 \cdot dq \quad (2.25)$$

nicht verschwindet.

Aus Gleichung (2.20) läßt sich unmittelbar folgern, daß dafür die Bedingung

$$A_{1g} \in e_{1u} \otimes \Gamma(Q_i) \otimes b_{2u} = e_{2g} \otimes \Gamma(Q_i) \quad (2.26)$$

erfüllt sein muß.

Wie man mit Gleichung (2.1) leicht nachrechnen kann, ist

$$\Gamma(Q_i) = E_{2g} \quad (2.27)$$

notwendig und hinreichend.

Man erhält das Ergebnis, daß Auslenkungen der Kerne in Richtung von E_{2g} -Normalkoordinaten Dipolmoment induzieren. Das Übergangsmoment ist dabei dem "beigemischten" Zustand e_{1u} "entliehen".

Das Integral in Gleichung (2.24) läßt sich nach E_{2g} -Normalkoordinaten in erster Ordnung entwickeln

$$\hat{p}_e = \sum_{i=6}^9 \left(\frac{\partial \hat{p}_e}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \cdot \hat{Q}_i \quad (2.28)$$

Da der rein elektronische Übergang verboten ist, gibt es keinen konstanten Term.

Das Gesamtdipolmoment des vibronischen Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$ lautet dann

$$p = \sum_{i=6}^9 \left(\frac{\partial \hat{p}_e}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \cdot \int \eta_{b_{2u}}^* \cdot \hat{Q}_i \cdot \eta_{a_{1g}} \cdot dQ \quad (2.29)$$

Das Überlappungsintegral in Gleichung (2.29) ist das Franck-Condon-Matrixelement der Schwingungszustände der beiden elektronischen Niveaus.

In eindimensionalen Franck-Condon-Integralen lautet die Herzberg-Teller-Entwicklung des Übergangsdipolmoments von S_0 nach S_1 somit:

$$p = \sum_{i=6}^9 \left(\left(\frac{\partial p_e}{\partial Q_i} \right)_{Q_0} \cdot \langle \eta_{b_{2u}}^i | Q_i | \eta_{a_{1g}} \rangle \cdot \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{20} \langle \eta_{b_{2u}}^j | \eta_{a_{1g}}^j \rangle \right) \quad (2.30)$$

Es sei hier der Vollständigkeit wegen erwähnt, daß im $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrum von Benzol auch Dipolübergänge auftreten, die auf Störungsterme zweiter und höherer Ordnung zurückzuführen sind. Solche Banden spielen gegenüber Beiträgen erster Ordnung eine ziemlich untergeordnete Rolle und sind für die Zwecke dieser Arbeit nicht von Bedeutung. Deshalb wurde auf eine Herleitung dieser Banden verzichtet. Letztlich rechtfertigen sie aber zusätzlich den von Herzberg und Teller gewählten Ansatz zur Beschreibung eines schwingungsinduzierten Dipolmoments.

2.6.3 Dipolübergänge erster Ordnung von S_0 nach S_1

Für die Bezeichnung von vibronischen Übergängen zwischen zwei elektronischen Zuständen wird eine besondere Notation benutzt.

Wenn klar ist, welche elektronischen Niveaus miteinander wechselwirken, kann man sich darauf beschränken, nur die Schwingungszustände zu bezeichnen. Dabei reicht es aus, nur solche Moden aufzuführen, deren Schwingungsquantenzahlen nicht in beiden elektronischen Zuständen Null

sind. Die Reihenfolge der Moden entspricht gewöhnlich ihrer Ordnungsnummer, jedoch ist es üblich, die induzierenden Moden zuerst zu nennen. Dabei definiert ein tiefgestellter Index hinter der Modennummer die Schwingungsquantenzahl im Grundzustand, ein hochgestellter Index die des angeregten Zustandes.

Ein Beispiel ist der Übergang aus dem Niveau $V_{16} = 1$ im elektronischen Grundzustand in das Niveau $V_6 = 1 + V_{16} = 1$ im elektronisch angeregten Zustand, der mit $6_0^1 16_1^1$ bezeichnet wird.

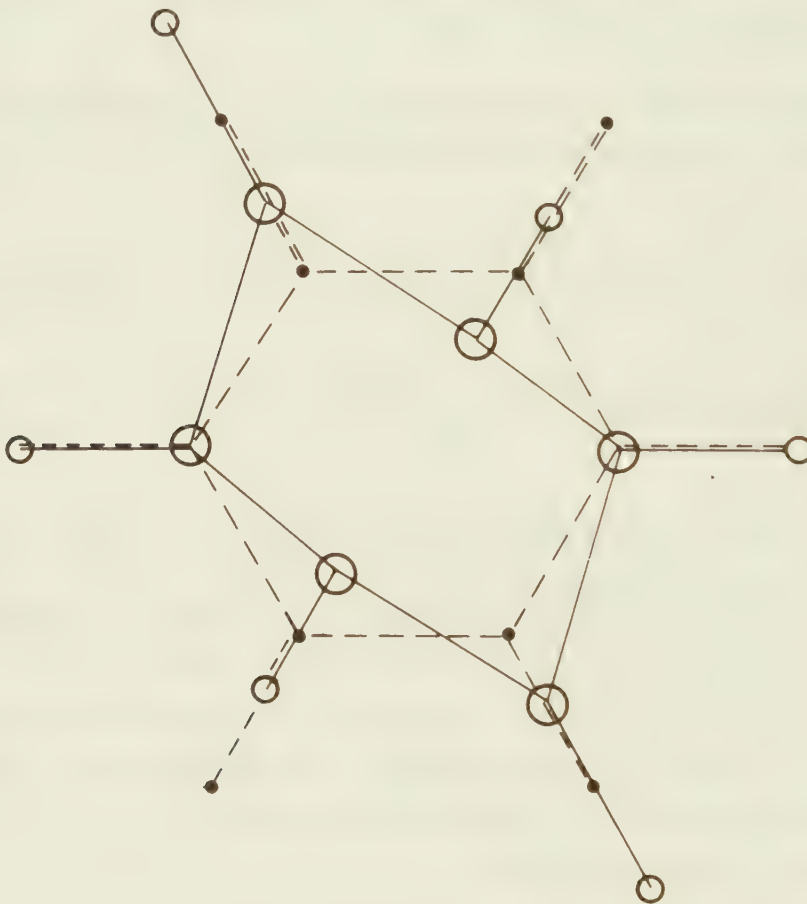


Abb. 2.9: Verzerrung des Benzolmoleküls in Richtung der E_{2g} -Koordinate u_6

Moden, die in erster Ordnung Dipolmoment induzieren können, sind die E_{2g} -Typen u_6 , u_7 , u_8 und u_9 (vgl. Tab. 2.3). Die Änderung der Schwingungsquantenzahlen beim Wechsel der elektronischen Zustände beträgt dabei $\Delta V = \pm 1$. Alle anderen Moden machen ausschließlich symmetrieerhaltende (A_{1g} -) Franck-Condon-Übergänge. Das bedeutet für die Quantenänderungen der nicht-totalsymmetrischen Moden $\Delta V = 0, \pm 2, \pm 4..$ und $\Delta l = 0$. Die

A_{1g} -Moden ν_1 und ν_2 dürfen beliebig viele Quanten ändern /20/.

Den dominierenden Beitrag zum Dipolmoment aller in erster Ordnung induzierenden Moden liefert die Normalschwingung ν_6 . Ihre Auslenkung im angeregten Zustand entspricht einer Deformation des regelmäßigen Sechsringes. Die Abbildung 2.9 zeigt das in Richtung der ν_6 -Normalschwingung verzerrte Benzolmolekül.

Gerade das π -Bindungssystem, gebildet aus den atomaren $2p_z$ -Orbitalen, ist davon sehr stark betroffen. Die mit der Auslenkung verbundene Störung der LCAO/MO-Orbitale erklärt nicht zuletzt die außergewöhnliche Aktivität dieser Mode.

2.6.4 Zusammenhang zwischen Franck-Condon-Faktoren, Potentialkurven und Bindungseigenschaft eines angeregten Elektrons

Jedem Elektron eines Orbitals läßt sich in Bezug auf eine beliebige Normalkoordinate eine von drei Bindungseigenschaften zuordnen. Danach bezeichnet man ein Elektron bzw. Orbital als bindend, nicht-bindend oder anti-bindend, je nachdem ob es die Molekülbindungskräfte längs einer vorgegebenen Koordinate verstärkt, nicht beeinflußt oder schwächt. Durch die Bindungskräfte sind die Potentialkurven der Normalschwingungen und damit deren Schwingungsfrequenzen und Gleichgewichtskoordinaten exakt definiert.

Mit Anregung des Elektrons in einen anderen elektronischen Zustand und ein anderes Orbital ändert sich mitunter auch dessen Bindungsverhalten für gewisse Koordinaten. Die Folge davon kann eine Verzerrung oder Verschiebung der Potentialkurven gegenüber dem Ausgangszustand sein. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.10 am Beispiel einer Normalkoordinate dargestellt.

X bezeichnet die Potentialkurve im elektronischen Ausgangszustand, die Kurven A,B,C,D,E (zur besseren Übersicht übereinander gezeichnet) beschreiben Potentiale im elektronischen Endzustand.

Im Vergleich zu X sind die Äste von A und C steiler. Damit wird eine Situation beschrieben, in der das Elektron in ein stärker bindendes Orbital angeregt wurde und in dem diese Normalmode mit höherer Frequenz

schwingt. Die Verschiebung der Kurve C nach links zeigt darüberhinaus, daß sich auch die Bindungsabstände der Atome verkürzt haben.

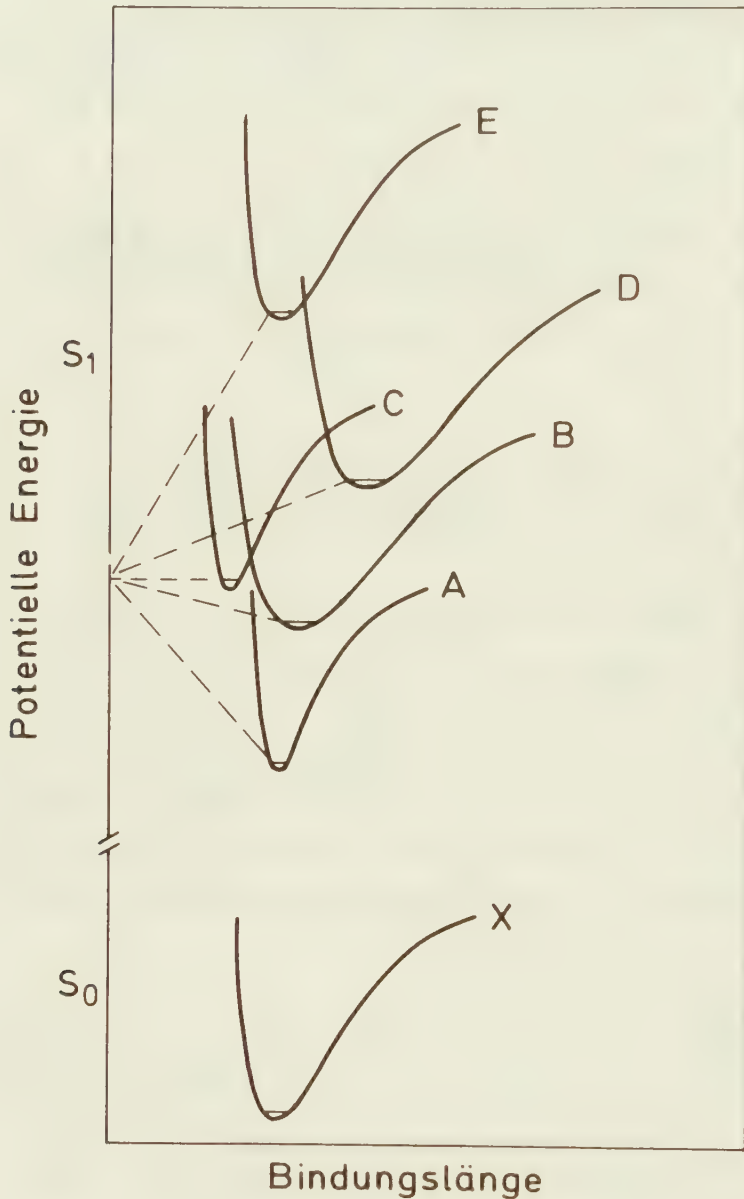


Abb. 2.10:
Relative Lage ein-
dimensionaler Poten-
tialkurven

Wenn das Molekül in beiden elektronischen Zuständen der selben Symmetriegruppe angehört, treten Verschiebungen der Potentialkurven immer nur bei totalsymmetrischen Koordinaten auf.

Eine Schwächung der Bindungskräfte wird durch die Kurven B und D beschrieben. Das angeregte Elektron stammte entweder aus einem bindenden Orbital oder wurde aus einem nicht-bindenden in ein anti-bindendes versetzt. Die Kurve D zeigt zusätzlich eine Dehnung der Bindungslängen.

Übereinstimmende Potentialkurven ergeben sich, wenn das Elektron seine Bindungseigenschaften beibehält (E).

Wie mitunter Bindungseigenschaften eines Orbitals in Bezug auf einzelne Normalkoordinaten ermittelt werden können, wird in Kapitel 4 mit Hilfe der Zweistufenionisation gezeigt.

Die Franck-Condon-Matrixelemente sind Überlappungsintegrale der Schwingungswellenfunktionen zu den Potentialen in den beiden elektronischen Zuständen. Sie hängen sowohl von deren gegenseitiger Verzerrung (Steilheit der Äste der Potentialkurven) als auch, und das in besonders starkem Maße, von deren Verschiebung ab.

Im Fall Harmonischer-Oszillator-Funktionen lassen sich die Franck-Condon-Matrixelemente für Übergänge zwischen den Potentialen X und A bis E nach Formeln /21/ berechnen.

Der einfachste Fall ist der Fall unverzerrter unverschobener Potentialkurven für eine Normalkoordinate. Hier sind die Schwingungswellenfunktionen quasi Lösungen zu ein und demselben Potential. Die Orthogonalitätsrelation liefert dafür:

$$FC(V', V'') = \langle V' | V'' \rangle = \begin{cases} 1 & \text{für } V' = V'' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} = \delta_{V', V''} \quad (2.31)$$

Möglich sind dabei nur adiabatische Übergänge zwischen gleichen Schwingungszuständen in beiden elektronischen Konfigurationen.

Dies ist gleichsam der Grenzfall für die weitaus häufigste Situation nur verzerrter und nicht verschobener Potentialkurven nicht totalsymmetrischer Moden. Hier sind auch Beiträge von Übergängen $\Delta V = \pm 2, \pm 4, \dots$ zu erwarten.

Übergänge mit ungeradzahligem ΔV haben weiterhin verschwindende Franck-Condon-Matrixelemente. Dies kann insbesondere als Auswahlregel für nicht-totalsymmetrische Normalschwingungen aufgefaßt werden.

In Tabelle 2.8 sind die zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit maßgebenden Quadrate der Franck-Condon-Matrixelemente, die Franck-Condon-Faktoren, für verschiedene Übergänge in Abhängigkeit vom Verhältnis der Schwingungsfrequenzen ω'/ω'' in beiden Potentialen ausgerechnet.

Wie man sieht, bleiben die adiabatischen Übergänge bei mäßigen Verzerrungen ($\omega'/\omega'' < 1.5$) und besonders für kleine Quantenzahlen dominierend. Erst sehr hohe Werte ω'/ω'' liefern merkliche Beiträge aus nicht-adiabatischen Übergängen für "niedere" Schwingungszustände. Verhältnisse von ω'/ω'' in dieser Größenordnung sind jedoch eher die Ausnahme (vgl. Tab. 2.2 und 2.10).

Besonders stark können Franck-Condon-Faktoren von Verschiebungen der Potentialkurven in Richtung totalsymmetrischer Normalkoordinaten abhängen. Benzol hat in der Symmetrie D_{6h} zwei totalsymmetrische Moden, ν_1 und ν_2 .

Die Potentialkurve der "Atmungsschwingung" ν_1 ist in S_1 gegenüber dem Grundzustand S_0 um den hohen Wert 1.6 (in dimensionslosen Normalkoordinaten) verschoben.

In Tabelle 2.9 sind die Franck-Condon-Faktoren für verschiedene Übergänge zwischen unverzerrten Potentialkurven in Abhängigkeit von ihrer Verschiebung dargestellt.

Es ist äußerst bemerkenswert, daß laut Tabelle 2.9 das Franck-Condon-Element $\langle 1|1 \rangle$ bei einer Verschiebung von 1.6 nahezu verschwindet. Tatsächlich können entsprechende Übergänge für die totalsymmetrische und in S_1 stark verschobene Normalschwingung ν_1 im $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsspektrum nicht beobachtet werden [22].

Diese bemerkenswerte Auslöschung eines diagonalen Franck-Condon-Elementes erhält in Kapitel 4 in Zusammenhang mit der Zweistufenionisation von Benzol besondere Bedeutung.

$\frac{\omega'}{\omega''}$ Übergang	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0 - 0	1.000	0.996	0.986	0.973	0.958	0.943
0 - 2	0	0.004	0.014	0.026	0.039	0.052
0 - 4	0	-	-	-	-	0.004
1 - 1	1.000	0.988	0.959	0.921	0.880	0.838
1 - 3	0	0.012	0.040	0.074	0.108	0.140
1 - 5	0	-	-	0.005	0.011	0.019
2 - 0	0	0.004	0.014	0.026	0.039	0.052
2 - 2	1.000	0.971	0.906	0.824	0.738	0.655
2 - 4	0	0.024	0.077	0.135	0.189	0.233
2 - 6	0	-	0.004	0.014	0.029	0.050
3 - 1	0	0.012	0.040	0.074	0.108	0.140
3 - 3	1.000	0.947	0.830	0.692	0.558	0.437
3 - 5	0	0.040	0.121	0.202	0.264	0.302
3 - 7	0	0.001	0.009	0.029	0.059	0.094

Tab. 2.8: Franck-Condon-Faktoren für Harmonische-Oszillator-Wellenfunktionen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Fundamentalschwingungsfrequenzen

Δ Übergang	0	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6
0 - 0	1.000	0.980	0.923	0.726	0.487	0.278
0 - 1	0	0.020	0.074	0.232	0.351	0.356
0 - 2	0	-	0.003	0.037	0.126	0.228
0 - 3	0	-	-	0.004	0.030	0.097
1 - 0	0	0.020	0.074	0.232	0.351	0.356
1 - 1	1.000	0.941	0.078	0.336	0.038	0.022
1 - 2	0	0.038	0.136	0.328	0.287	0.092
1 - 3	0	-	0.008	0.089	0.219	0.225
2 - 0	0	-	0.003	0.037	0.126	0.228
2 - 1	0	0.038	0.136	0.336	0.287	0.092
2 - 2	1.000	0.904	0.656	0.123	0.016	0.153
2 - 3	0	0.057	0.188	0.339	0.141	-
2 - 4	0	0.001	0.016	0.141	0.240	0.100

Tab. 2.9: Franck-Condon-Faktoren für Harmonische-Oszillator-Wellenfunktionen in Abhängigkeit von der Verschiebung der Potentialkurvenminima.

Für die induzierenden Moden der vibronischen Übergänge sind Franck-Condon-Matrixelemente der Form

$$FC = \langle V_i' | Q_i | V_i'' \rangle \quad (2.32)$$

zu berechnen (vgl. Gl. (2.30)).

Diese lassen sich in eine Summe

$$FC = 1/\sqrt{2} \cdot (\langle V_i^!+1 | V_i^! \rangle \cdot \sqrt{V_i^!+1} + \langle V_i^!-1 | V_i^! \rangle \cdot \sqrt{V_i^!}) \quad (2.33)$$

einfacher Franck-Condon-Matrixelemente zerlegen /21/.

Ein FORTRAN-Computerprogramm zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren, basierend auf rekursiven Gleichungen /21/, ist im Anhang angegeben.

2.6.5 Bestimmung der vibronischen Banden erster Ordnung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums

Die Frequenz der vibronischen Banden im Absorptionsspektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs wird durch die Gleichung

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + E_{\text{vib}}(S_1) - E_{\text{vib}}(S_0) \quad (2.34)$$

beschrieben.

Dabei entspricht $\tilde{\nu}_0$ der Energiedifferenz der Schwingungsgrundzustände der beiden elektronischen Zustände, also dem verbotenen $0 \rightarrow 0$ -Übergang ($\tilde{\nu}_0 = 38086.1 \text{ cm}^{-1}$).

Die Schwingungsenergien E_{vib} werden mit Hilfe von Gleichung (2.2) berechnet. /3/. Für den elektronisch angeregten Zustand gelten die Normalschwingungsenergien von Tabelle 2.10.

Die Intensität der Banden ist außer von den in Gleichung (2.30) bereits erwähnten Franck-Condon-Integralen wesentlich auch von der Besetzung der vibronischen Ausgangszustände $\exp(-E_{\text{vib}}^! / kT)$ und der Entartung $g(V^!, l^!, V'^!, l'^!)$ der betreffenden Übergänge abhängig.

$$I(V^!, V'^!) \sim g(V^!, l^!, V'^!, l'^!) \cdot \exp(-E_{\text{vib}}^! / kT) \cdot (FC(V^!, V'^!))^2 \quad (2.35)$$

Die einfach gestrichenen Größen beziehen sich auf den elektronisch angeregten Zustand, die zweifach gestrichenen Größen gelten für den Grundzustand.

Mode	Symmetrie	Auslenkung	Frequenz /cm ⁻¹
1	A _{1g}	Ringdehnung	923
2	A _{1g}	C-H-Dehnung	3130
3	A _{2g}	C-H-Biegung (par.)	1246
4	B _{2g}	Ringdeformation	365
5	B _{2g}	C-H-Biegung (senk.)	749
6	E _{2g}	Ringdeformation	522
7	E _{2g}	C-H-Dehnung	3077
8	E _{2g}	Ringdehnung	1454
9	E _{2g}	C-H-Biegung (par.)	1148
10	E _{1g}	C-H-Biegung (senk.)	585
11	A _{2u}	C-H-Biegung (senk.)	515
12	B _{1u}	Ringdeformation	936
13	B _{1u}	C-H-Dehnung	3159
14	B _{2u}	Ringdehnung	1570
15	B _{2u}	C-H-Biegung (par.)	1148
16	E _{2u}	Ringdeformation	237
17	E _{2u}	C-H-Biegung (senk.)	713
18	E _{1u}	C-H-Dehnung	919
19	E _{1u}	Ringdehn. u. -deform.	1407
20	E _{1u}	C-H-Biegung (par.)	3081

Tab. 2.10: Fundamentalschwingungsfrequenzen der Normalschwingungen von Benzol im elektronisch angeregten Zustand S₁ /5/.

Das $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsspektrum für Dipolübergänge erster Ordnung bei Raumtemperatur besteht im wesentlichen aus ν_6 -induzierten Banden mit Progressionen der A_{1g} -Mode ν_1 und Sequenzbanden ($\Delta V = 0$) der Normalschwingungen kleiner Energie (ν_{10} , ν_{11} und ν_{16}).

Der im folgenden besonders wichtige Bereich der "heißen Banden" (aus thermisch angeregten Schwingungszuständen) fällt in das Wellenlängenintervall zwischen 258 und 270 nm.

Aufgrund der unterschiedlichen Fundamentalschwingungsenergien in beiden elektronischen Zuständen sind die Sequenzbanden über einen relativ weiten Bereich gefächert.

Tabelle 2.11 gibt einen Überblick über die im Bereich zwischen 258 nm und 270 nm ν_6 -induzierten Banden 1. Ordnung.

Diese Liste ist mit Hilfe eines speziell entwickelten Computerprogrammes erstellt worden, das alle nach den Auswahlregeln möglichen vibronischen Banden bis zur Intensität des schwächsten durch Absorptionsspektren der Literatur /22/ (4. Spalte) oder eigener laserinduzierter Fluoreszenz-Anregungsspektren (LIF) (5. Spalte) (vgl. Abschn. 2.7) eindeutig zugeordneten thermischen Übergänge gemäß den Gleichungen (2.34) und (2.35) ermittelte. Darüberhinaus sind auch schwache Banden mit Beteiligung der Mode ν_{18} aufgeführt, die nach Infrarotlaserbesetzung durch LIF (vgl. Kap. 3) nachweisbar waren. Die anharmonischen Anteile der Schwingungsenergien (vgl. Gl. (2.2)) sind dabei vernachlässigt. Die Wellenlängenangaben in Spalte 2 geben nur die Maxima der nicht-aufgespaltenen rovibronischen Banden in harmonischer Näherung mit den Schwingungsfrequenzen aus den Tabellen 2.3 und 2.11 an. Wellenlängenbereiche in den letzten beiden Spalten erfassen auch den Drehimpulsaufspaltungsbereich der gemessenen Banden (vgl. Abschn. 2.6.7). Bei allen Angaben ist ein Fehler ± 0.005 nm einzuschließen.

Nach der Theorie erhält man etwa doppelt so viele thermische Übergänge als man zuordnen kann.

Einige schwache Banden sind dabei sehr wahrscheinlich nur von den Rotationsstrukturen stärkerer Übergänge verdeckt (z.B. 6_{0171}^{1171} von 6_{1161}^{2161})

(vgl. dazu auch Absch. 2.6.6). Andere, wie etwa alle Sequenzbanden von ν_4 treten in der Umgebung der berechneten Stellen trotz vorhergesagter hoher Intensität nicht auf. Eine mögliche Erklärung dafür wird im Abschnitt 2.6.8 gegeben.

Die berechneten Bandenhöhen lassen sich besonders in "dünn besetzten" Spektralbereichen mit wenigen Übergängen, Überlagerungen und Aufspaltungen ($\lambda \geq 265$ nm) sehr gut mit den gemessenen Intensitäten vergleichen. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut; die größten Abweichungen betragen weniger als $\pm 15\%$.

2.6.6 Rotationsstruktur der vibronischen Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums

Die schwingungsinduzierten vibronischen $S_0 \rightarrow S_1$ -Banden sind nicht schmalbandige Übergänge von wenigen Wellenzahlen Breite, sondern weisen wie Infrarotspektren eine deutliche Rotationsstruktur auf.

Das Übergangsdipolmoment steht, wie in Abschnitt 2.6.2 gezeigt wurde, senkrecht zur Figurenachse des Moleküls. Damit gelten die Auswahlregeln der Gleichungen (2.6a-b) für die Quantenzahlen J', K', J'' und K'' der wechselwirkenden rovibronischen Zustände.

Für reine Infrarotbanden war schon zu sehen, daß die Kontur aller "senkrechten" Banden von einigen Parametern, wie etwa der Corioliskonstanten, wesentlich geprägt wird. Die Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen werden nun auch von den unterschiedlichen Rotationskonstanten B'' und B' beeinflusst.

Die quadratischen Terme $(B' - B'') \cdot J^2$ in den Formeln (2.7a,c) für die P- und R-Zweige der Banden führen stets dazu, daß entweder P-Zweig oder R-Zweig ab einem genügend großen J ihre Expansionsrichtung umkehren und in sich zurücklaufen. Für Differenzen $B' - B'' < 0$ ist immer der R-Zweig, im anderen Fall der P-Zweig betroffen. Je deutlicher der Unterschied zwischen den Konstanten B'' und B' ist, umso früher tritt dies ein, und umso ausgeprägter ist der sich ausbildende "Bandenkopf".

Die Differenz $B' - B'' = -0.0084 \text{ cm}^{-1}$ in Benzol führt zu einer besonders scharfen Kante im R-Zweig /7,19/.

Bande	$\lambda_{\text{theor.}} / \text{nm}$	$I_{\text{theor.}} / \text{b.E.}$	$\lambda_{(20)} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{LIF}} / \text{nm}$
$6_0^1 15_1^1$	258.97	246		
6_0^1	258.99	57732	258.99	258.99
$6_0^1 9_1^1$	259.19	423		
$6_0^1 12_1^1$	259.48	470		
$6_0^1 19_1^1$	259.49	99		
6_1^2	259.57	13607	259.54 259.59	259.52 259.56
$6_0^1 3_1^1$	259.69	93		
$6_1^2 9_1^1$	259.77	100		
$6_0^1 18_1^1$	259.78	825	259.80	259.78
$6_0^1 11_1^1$	260.06	2289		
$6_1^2 12_1^1$	260.07	111		
$6_0^1 16_1^1$	260.08	16149	260.06 260.08	260.05 260.08
6_2^3	260.14	1790		260.17
$6_0^1 9_1^1 16_1^1$	260.28	118		
$6_1^2 18_1^1$	260.36	194		260.36
$6_1^0 1_0^1$	260.38	3503	260.37	260.36
$6_0^1 18_2^2$	260.58	9		260.58
$6_0^1 12_1^1 16_1^1$	260.58	131		

Tab. 2.11: Vibronische Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums von Benzol zwischen 258 und 270 nm

Bande	$\lambda_{\text{theor.}} / \text{nm}$	$I_{\text{theor.}} / \text{b. E.}$	$\lambda_{(20)} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{LIF}} / \text{nm}$
$6_0^1 5_1^1$	260.61	508		
$6_1^2 11_1^1$	260.64	540		
$6_1^2 16_1^1$	260.66	3806	260.65 260.70	260.64 260.68
$6_0^1 17_1^1$	260.67	1130		
$6_0^1 10_1^1$	260.75	1987	260.75 260.80	260.74 260.79
$6_0^1 16_1^1 18_1^1$	260.88	231	260.85	260.87
$6_2^1 1_0^1$	260.97	708	260.98	260.98
$6_0^1 11_2^2$	261.13	89		
$6_0^1 11_1^1 16_1^1$	261.16	640		
$6_0^1 16_2^2$	261.18	3157	261.14 261.22	261.15 261.22
$6_1^0 1_0^1 18_1^1$	261.19	50		261.16
$6_1^2 5_1^1$	261.20	120		
$6_2^3 16_1^1$	261.25	501		
$6_1^2 17_1^1$	261.25	266		
$6_0^1 4_1^1$	261.30	1789		
$6_1^2 10_1^1$	261.34	468		
$6_1^0 1_0^1 11_1^1$	261.47	139		
$6_1^2 16_1^1 18_1^1$	261.47	54		261.49

Tab. 2.11: Vibronische Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums von Benzol zwischen 258 und 270 nm

Bande	$\lambda_{\text{theor.}} / \text{nm}$	$I_{\text{theor.}} / \text{b.E.}$	$\lambda_{(20)} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{LIF}} / \text{nm}$
$6_1^0 1_0^1 16_1^1$	261.49	980	261.47	261.47
$6_1^0 4_0^2$	261.70	139		
$6_0^1 5_1^1 16_1^1$	261.72	142		
$6_1^2 16_2^2$	261.77	744	261.72 261.85	261.70 261.86
$6_0^1 16_1^1 17_1^1$	261.77	316		
$6_0^1 10_1^1 16_1^1$	261.86	556	261.90 261.97	261.84
$6_1^2 4_1^1$	261.89	422		
$6_0^1 16_2^2 18_1^1$	261.99	45		261.98
$6_2^1 1_0^1 16_1^1$	262.08	198		262.10
$6_1^0 1_0^1 10_1^1$	262.17	121		262.20
$6_0^1 11_1^1 16_2^2$	262.27	125		
$6_0^1 16_3^3$	262.29	507	262.18 2.62	262.25 262.38
$6_2^3 16_2^2$	262.36	98		
$6_0^1 4_1^1 16_1^1$	262.45	131		
$6_1^0 1_0^1 16_2^2$	262.60	192		262.59
$6_1^0 1_0^1 4_1^1$	262.72	109		
$6_1^2 16_3^3$	262.88	120		262.86
$6_0^1 10_1^1 16_2^2$	262.97	109		

Tab. 2.11: Vibronische Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums von Benzol zwischen 258 und 270 nm

Bande	$\lambda_{\text{theor.}} / \text{nm}$	$I_{\text{theor.}} / \text{b.E.}$	$\lambda_{[20]} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{LIF}} / \text{nm}$
$6_1^2 4_1^1 16_1^1$	263.01	118		
$6_1^0 16_0^2$	263.46	89	263.46	263.46
$6_0^1 4_1^1 16_2^2$	263.53	98		
$6_0^1 1_1^0$	265.32	702	265.84	265.84
$6_1^2 1_1^0$	266.43	165	266.44 266.47	266.49
$6_0^1 1_1^0 18_1^1$	266.66	10		266.69
6_1^0	266.80	2740	266.80	266.80
$6_0^1 1_1^0 16_1^1$	266.97	196	266.97 267.00	266.97
6_2^1	267.41	554	267.44	267.44
$6_1^0 18_1^1$	267.64	39		267.64
$6_1^0 11_1^1$	267.93	109		267.90
$6_1^0 16_1^1$	267.95	767	267.95	267.95
$6_2^1 16_1^1$	268.57	155	268.60	268.60
$6_1^0 10_1^1$	268.67	94	268.70	268.69
$6_1^0 16_1^1 18_1^1$	268.80	11		268.79
$6_1^0 16_2^2$	269.12	150	269.10 269.13	269.10 269.13
$6_2^1 16_1^1 18_1^1$	269.43	2		269.45
$6_2^1 16_2^2$	269.75	30	269.75 269.80	269.80 269.93

Tab. 2.11: Vibronische Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums von Benzol zwischen 258 und 270 nm

Ein laserinduziertes Fluoreszenz-Anregungsspektrum (LIF) (vgl. Abschn. 2.7) der rovibronischen Bande 6_0^1 zeigt Abbildung 2.11

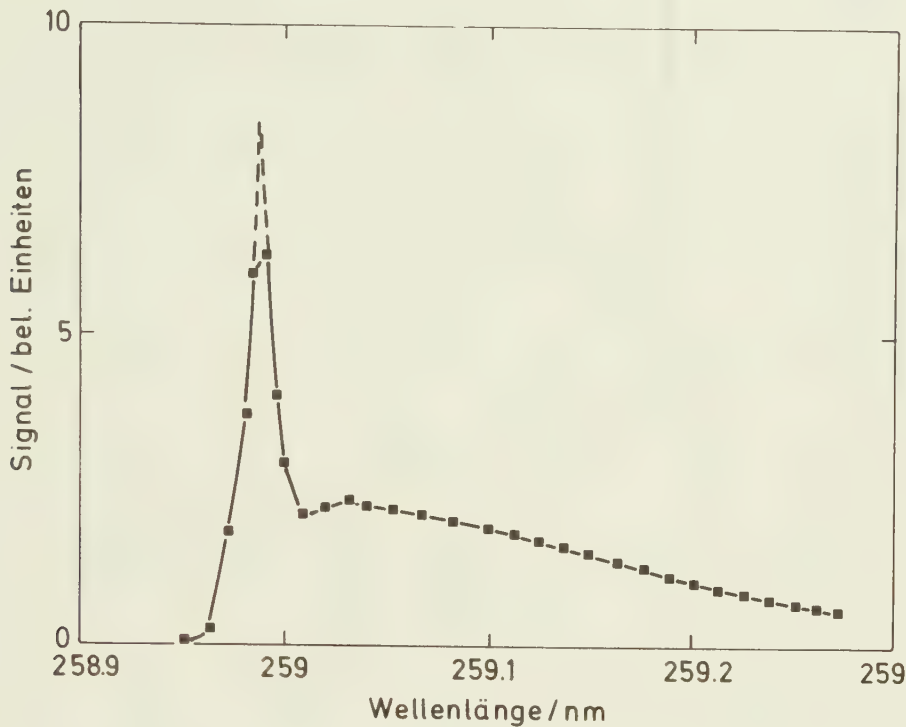


Abb. 2.11: Laserinduziertes Fluoreszenz-Anregungsspektrum der rovibronischen Bande 6_0^1 des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol

Das ausgeprägte scharfe Maximum der Gesambande, das durch die begrenzte Auflösung der Laseranregung nicht ganz exakt getroffen wird (vgl. gestrichelte Linien), wird fast ausschließlich von den Beiträgen der R-Unterbanden erzeugt. Die P_Q und r_Q -Zweige verschwinden in der weit ausgedehnten Schulter der P-Zweig-Struktur.

Dies verdeutlicht besonders gut eine Computersimulation dieser Bande in Abbildung 2.12, in der die Maxima der einzelnen Unterbanden bestimmt wurden.

Wie im Fall der infraroten Bande ν_{18} sind diese Rechnungen später von Bedeutung, um das Sättigungsverhalten der rovibronischen Absorptionsbanden bei kleinen Drücken und schmalbandiger Anregung (vgl. Kap. 4) zu verstehen.

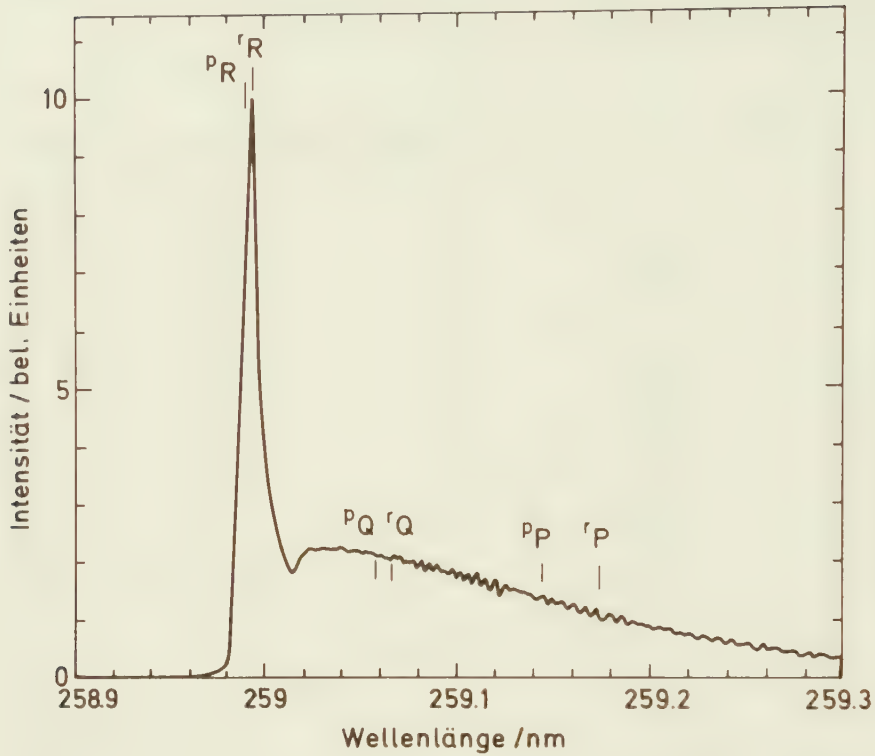


Abb. 2.12: Computersimulation der rovibronischen Bande 6_0^1 des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol mit Angabe der Zweigmaxima

2.6.7 Drehimpulsaufspaltung rovibronischer Banden

Mehrere rovibronische Banden zeigen eine Aufspaltung ihrer Bandkontur in zwei oder mehrere vergleichbar hohe Maxima (vgl. Abb. 2.13 eines LIF-Spektrums der Bande $6_0^1 16_2^2$).

Dafür sind die Terme

$$g_{jk} \cdot l_j \cdot l_k \quad (2.36)$$

der Energiegleichung (2.2) eines Schwingungszustandes verantwortlich.

Jeder Schwingungszustand, in dem mindestens zwei Quanten entarteter Moden angeregt sind, kann in seine verschiedenen Drehimpulskomponenten aufspalten. Die Abstände der einzelnen Energieniveaus werden von den Werten der Kopplungskonstanten g_{jk} bestimmt und liegen zumeist im Bereich um einige Wellenzahlen.

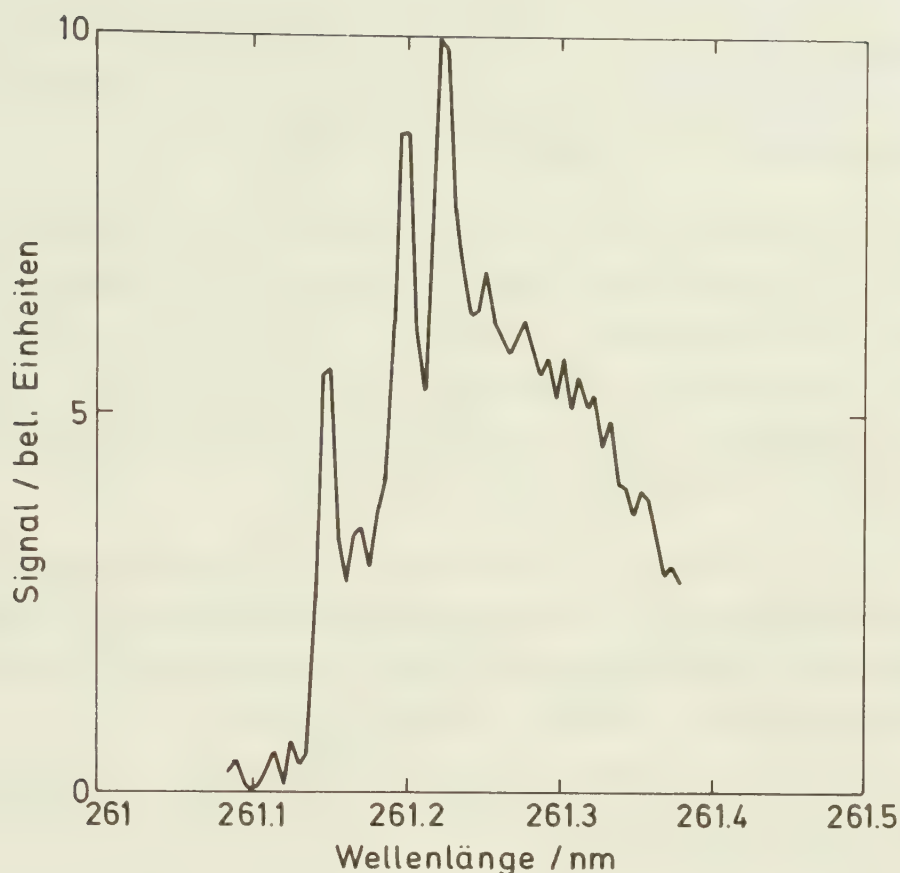


Abb. 2.13: Laserinduziertes Fluoreszenz-Anregungsspektrum der drehimpulsaufgespaltenen rovibronischen Bande $6_0^1 16_2^2$ des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol

Einzelne Aufspaltungskomponenten des elektronisch angeregten Zustandes erzeugen mit solchen des elektronischen Grundzustandes elementare rovibronische Banden. Deren Überlagerung bildet die Gesamtbande mit mehreren Maxima, die um die Aufspaltungsbeträge ihrer Schwingungskomponenten gegeneinander verschoben sind.

Aus den Abständen der Spitzen läßt sich prinzipiell auf die Konstanten g_{jk} zurückschließen. Da aber die Zuordnung der Drehimpulse mehrdeutig ist, sind oft nur die Beträge der Werte g_{jk} festzulegen /24/.

Es ist offenbar möglich, eine eindeutige Zuordnung mit Hilfe der Zweistufenionisation von Benzol zu erhalten. Darauf wird in Kapitel 4 hingewiesen.

2.6.8 Lebensdauer des S_1 -Zustandes von Benzol

Benzolmoleküle, die in den S_1 -Zustand angeregt worden sind, besitzen dort eine Lebensdauer von weniger als 100 ns /25/. Die Relaxation in den Grundzustand erfolgt über unterschiedliche Kanäle.

Für Schwingungszustände mit kleinen Energien ($E'_{\text{vib}} < 3000 \text{ cm}^{-1}$) überwiegt die Spinkoppelung der Zustände S_1 und T_1 (Inter System Crossing). Mit einer Wahrscheinlichkeit zwischen ca. 70 - 85 % wechseln angeregte Moleküle ins energetisch günstigere Triplett (Channel 2). Die hohe Strahlungslebensdauer dieses Zustandes begünstigt weiterhin vornehmlich V-T-Relaxation zur Abgabe der Überschußenergie.

Mit der Triplett-Relaxation konkurriert der direkte strahlende Übergang in Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes S_0 (Channel 1). Die Ausbeute an Fluoreszenzquanten und die Strahlungsdauer sind von den S_1 -Schwingungszuständen und deren Energie abhängig.

Tabelle 2.12 zeigt die gemessenen Quantenausbeuten und Lebensdauern einiger S_1 -Schwingungszustände.

Die strahlende Rate des S_1 -Zustandes geht dramatisch zurück, wenn man Fluoreszenz aus Anregungszuständen mit mehr als 3000 cm^{-1} Überschußenergie beobachtet. Die 3000 cm^{-1} -Marke stellt dabei eine so eindeutige Grenze dar, daß für diesen Wert häufig der Begriff "Cut-Off-Energie" der Fluoreszenz gebraucht wird /26/.

Dieser Effekt wird mit verschiedenen Relaxationsprozessen der rovibronischen Niveaus in S_1 in Verbindung gebracht (Channel 3) /27/.

Neuere theoretische Arbeiten gehen davon aus, daß der Schritt aus dem S_1 -Zustand dabei direkt und strahlungslos in ein hochangeregtes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes führt, das die gesamte vormals elektronische Energie übernimmt.

Als Hauptakzeptormoden für diese "Interne Konversion" erweisen sich sogenannte "Out-Of-Plane"-Schwingungen. Darunter versteht man solche Auslenkungen, die aus der Ebene des Moleküls herausführen. Die Rechnungen sagen ab 3000 cm^{-1} ein Anwachsen der nicht-strahlenden Rate um mehrere

Schwingung	$E_{\text{vib}} / \text{cm}^{-1}$	Lebensdauer /ns	Quantenausbeute
0^0	0	90	0.22
6^1	522	79	0.26
$6^1 16^1$	759	73	0.27
$6^1 16^2$	996		0.26
6^2	1044	72	0.23
$6^1 1^1$	1446	71	0.26
$6^1 1^1 16^1$	1681		0.20
$6^2 1^1$	1967	61	0.26

Tab. 2.12: Quantenausbeuten und Lebensdauern vibronischer Zustände in S_1 /25/

Größenordnungen vorher. Dabei gehen über 70% der Desaktivierung in Anregungszustände der Mode ν_4 /21,28/.

Ein interessanter Aspekt ist in diesem Zusammenhang, daß es bislang kein Anzeichen von Fluoreszenz aus S_1 -Zuständen gibt, in denen Quanten der Mode ν_4 angeregt sind /5/. Ebenso beobachtet man dort, wo Absorptionsbanden dieser Schwingung auftreten müßten, nicht die üblichen ausgeprägten Resonanzstrukturen anderer Banden /22/ (vgl. Tab. 2.11). Dies könnte ein Anzeichen für die kurze Lebensdauer von ν_4 -Zuständen in S_1 und damit für ihre außerordentlich starke Beteiligung an nicht-strahlenden Prozessen sein.

2.7 Die Technik der laserinduzierten Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie (LIF) angewendet auf die vibronischen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge von Benzol

Verwendet man zur Anregung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs schmalbandige Laserlichtquellen, dann lassen sich einzelne Schwingungsbanden bei kleinen Drücken selektiv anregen. Die Gesamtfluoreszenzausbeute aus dem besetzten Schwingungsniveau in S_1 ist dann der Besetzung des Ausgangszustandes in S_0 proportional.

Ein frequenzverdoppelter schmalbandiger Farbstofflaser ($\Delta\tilde{\nu} = 0.75 \text{ cm}^{-1}$) kann auf einzelne Übergänge eingestellt werden und sogar deren Rotationsstruktur auflösen (vgl. Abb. 2.11).

Die spektrale Abhängigkeit der Gesamtfluoreszenz wird dann als laserinduziertes Fluoreszenz-Anregungsspektrum (LIF) bezeichnet.

Die Struktur eines solchen Spektrums entspricht genau einem konventionellen Absorptionsspektrum. Unterschiede in den Bandenintensitäten rühren von wechselnden Quantenausbeuten der fluoreszierenden vibronischen S_1 -Zustände her.

LIF-Spektren sind konventionellen Absorptionsspektren besonders dort überlegen, wo unter kleinen Drücken, mit hoher spektraler und zeitlicher Auflösung und mit maximaler Empfindlichkeit gemessen werden soll. In Kapitel 3 werden diese Vorteile ausgenützt.

3. Stoßinduzierte Umverteilung von Rotations- und Schwingungsenergie im elektronischen Grundzustand S_0 von Benzol

Dieses Kapitel befaßt sich mit der Untersuchung von stoßinduzierter Umverteilung von Rotations- und Schwingungsenergie in Benzol im elektronischen Grundzustand mit Argon als Stoßpartner während und nach IR-Laseranregung.

Solche Prozesse werden symbolisch durch



beschrieben.

Ar steht für das Argonatom, E und E' für dessen kinetische Energien, B(V,R) und B(V',R') bezeichnen individuelle Schwingungs- und Rotationszustände des Benzolmoleküls.

3.1 LIF-Spektren von Benzol mit und ohne IR-Laseranregung

Wie im vorigen Kapitel geschildert wurde, besitzt Benzol alle wünschenswerten Voraussetzungen, um die Besetzung seiner vibronischen Zustände im elektronischen Grundzustand mit Hilfe der LIF-Technik zu messen /29/.

Tabelle 2.11 macht deutlich, daß dafür eine Vielzahl vibronischer Banden zur Verfügung stehen.

3.1.1 Beschreibung des Messaufbaus

Abbildung 3.1 zeigt den Aufbau zur Messung von Fluoreszenz-Anregungsspektren von Benzol in Bereich zwischen 258.5 und 270 nm mit und ohne IR-Laserbestrahlung.

Die infrarote Anregung des Benzols erfolgt mit einem gepulsten Atmosphärendruck CO_2 -Laser (LUMONICS 820 T). Seine P30-Rotationslinie im 9 μm -Band liegt bei 1037.43 cm^{-1} und fällt ziemlich genau in das Absorptionsmaximum der ν_{18} -Bande von Benzol. Die Energiedichte eines Pulses beträgt 3.6 J/cm^2 bei einer Halbwertsdauer von 60 ns.

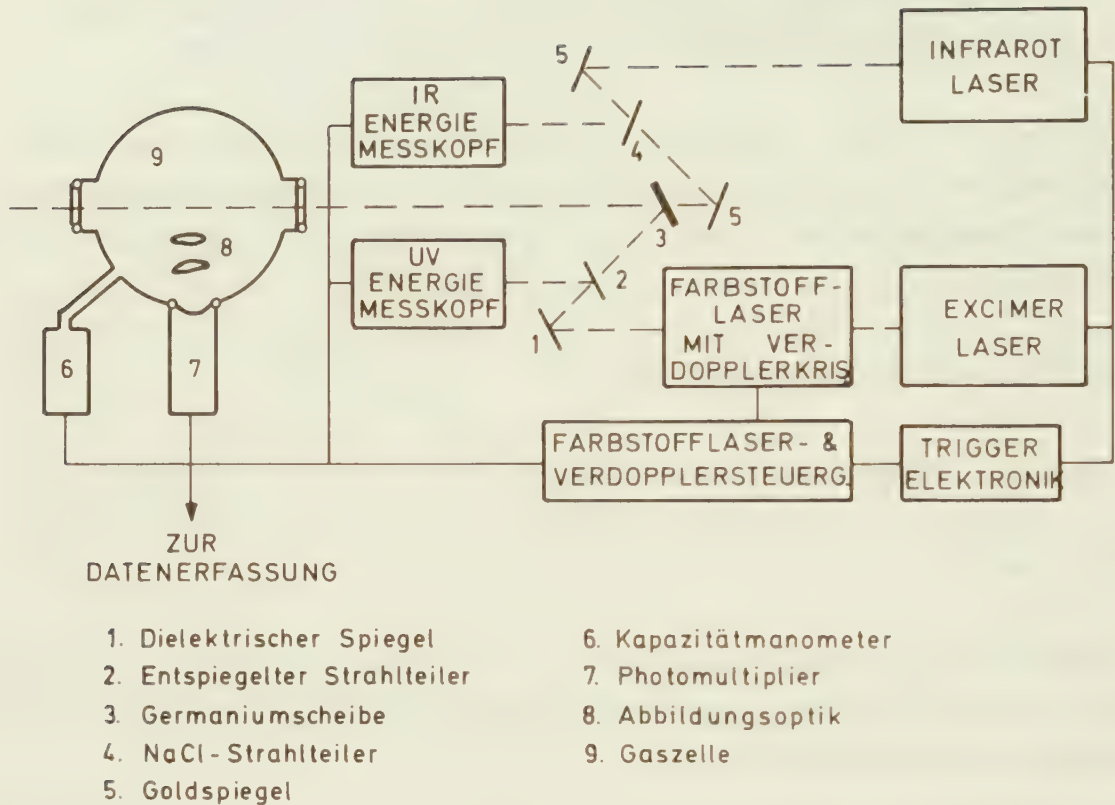


Abb. 3.1 Versuchsaufbau zur Messung laserinduzierter Fluoreszenz-Anregungsspektren von Benzol (LIF) mit und ohne IR-Laseranregung

Das UV-Licht zur Erzeugung der LIF-Spektren stammt aus einem Farbstofflaser (LAMBDA PHYSIK FL 2000), der mit Coumarin 307 betrieben wird und dessen sichtbares Licht in Kaliumdihydrogenphosphatkristallen (KDP) und Kaliumpentaboratkristallen (KPB) frequenzverdoppelt wird. Damit kann der Wellenlängenbereich von 250 bis 270 nm überdeckt werden. Als Pumpquelle für den Farbstofflaser dient ein Excimerlaser (LAMBDA PHYSIK EMG 102) auf der XeCl-Wellenlänge von 308 nm. Die Energien der frequenzverdoppelten UV-Pulse sind sehr vom Wirkungsgrad des Verdopplungskristalls abhängig und betragen zwischen 10 und 100 μJ . Der KDP-Kristall liefert mit ca. 10% eine sehr zufriedenstellende Konversion des Fundamentallichtes. Die UV-Pulsdauer ist 10 ns. Der Strahlquerschnitt betrug bei allen Messungen 0.05 cm^2 .

Beide Laser werden mit Hilfe einer unbeschichteten Germaniumscheibe zur Deckung gebracht. Die Vorderseite der Scheibe reflektiert den auf sie

gerichteten UV-Strahl, während der IR-Laser die Scheibe von der Rückseite her durchdringen kann und den UV-Strahl überlappt. Zuvor werden Bruchteile der Laserleistung an Strahlteilern zur Energiemessung angekoppelt.

Die Fenster der Gaszelle bestehen aus Calciumfluorid, das sowohl für UV- als auch für IR-Wellenlängen durchlässig ist.

Im rechten Winkel zur Strahlausbreitung erfaßt ein Photomultiplier die von einer Quarzoptik abgebildete Fluoreszenz des angeregten Benzols. Der zeitabhängige Photoelektronenstrom wird von einem Integrator mit variabler Torzeit integriert und gespeichert. Schwarze Zellenwände vermindern die Einflüsse von gestreutem Laserlicht.

In allen Experimenten lag das Maximum des IR-Pulses zeitlich $0.5 \mu\text{s}$ vor dem UV-Laserpuls.

Eine eigens gebaute Triggerelektronik sorgt dafür, daß alternierend der UV-Laser und beide Laser zusammen emittieren. Im zweiten Fall wird der UV-Laser über die Entladung des IR-Lasers synchronisiert. Diese Technik erlaubt, Spektren mit und ohne Infrarotanregung in einer Meßreihe zu erfassen.

Der Partialdruck des reinen Benzols wurde bei $80 \mu\text{bar}$ gehalten, der Argondruck variierte zwischen 0 und 100 mbar.

Eine ausführliche Beschreibung der computergesteuerten Datenerfassung, Datenspeicherung und Datenauswertung findet sich in Kapitel 5.

3.1.2 Darstellung der gemessenen Spektren

Mit dem oben beschriebenen Aufbau wurden zwei unterschiedliche Typen von Messungen durchgeführt.

LIF-Spektren von Benzol als Funktion der Wellenlänge bei festen Argondrücken mit und ohne IR-Anregung zeigen die Abbildungen 3.2 bis 3.5.

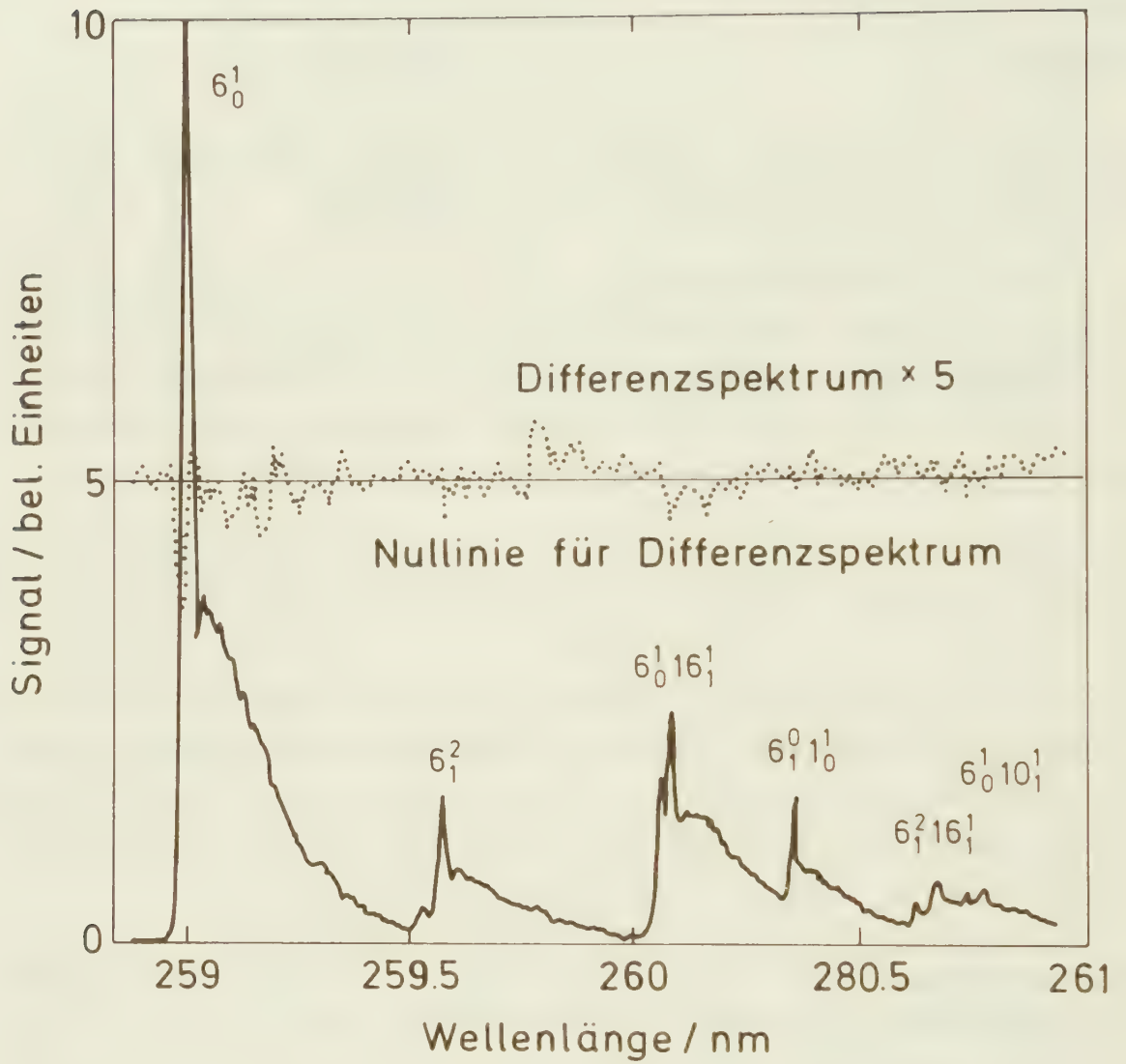


Abb. 3.2

LIF-Spektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol mit und ohne IR-Laseranregung (80 μ bar reines Benzol)

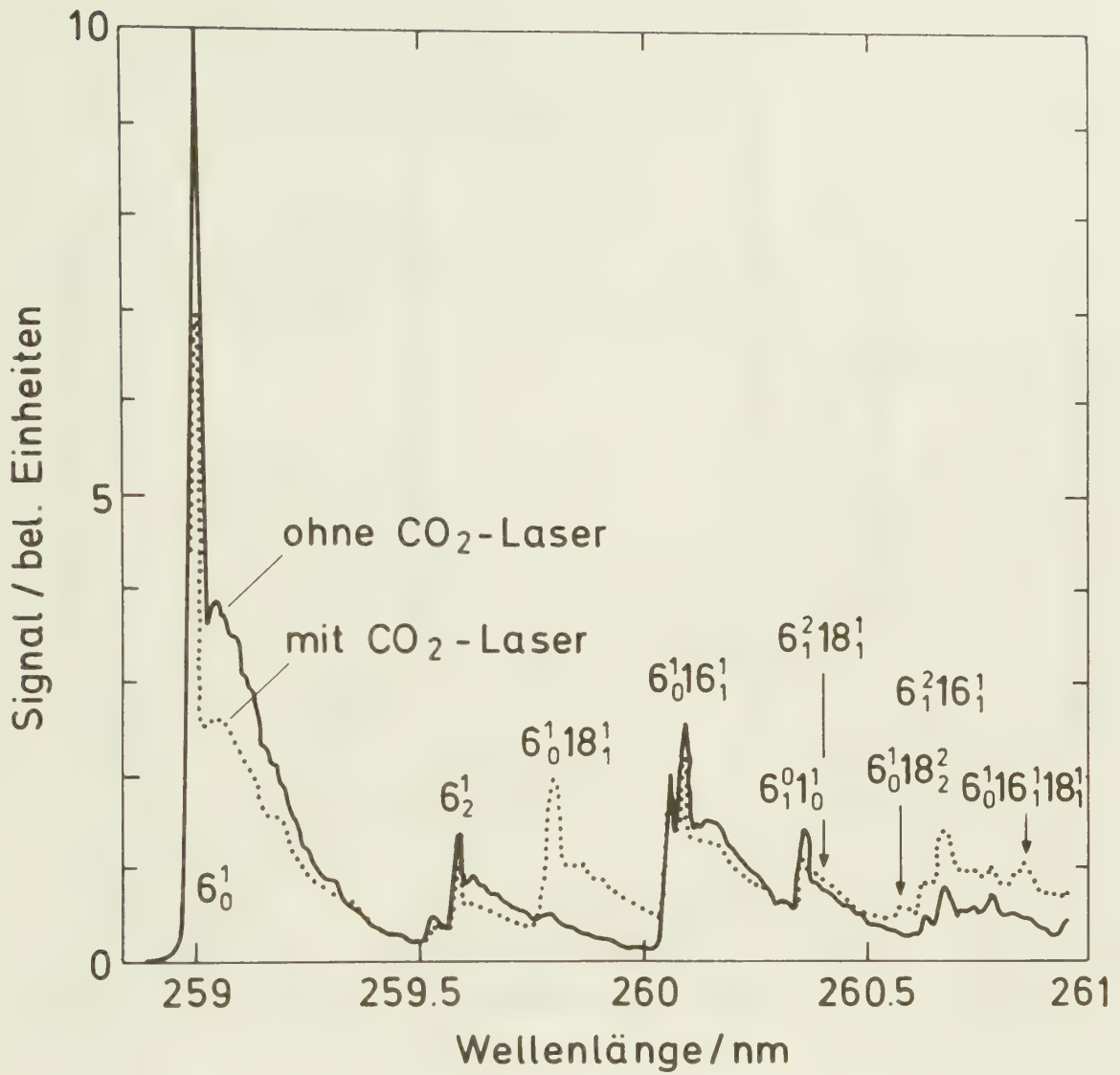


Abb. 3.3

LIF-Spektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol mit und ohne IR-Laseranregung (80 μ bar und 20 mbar Argon)

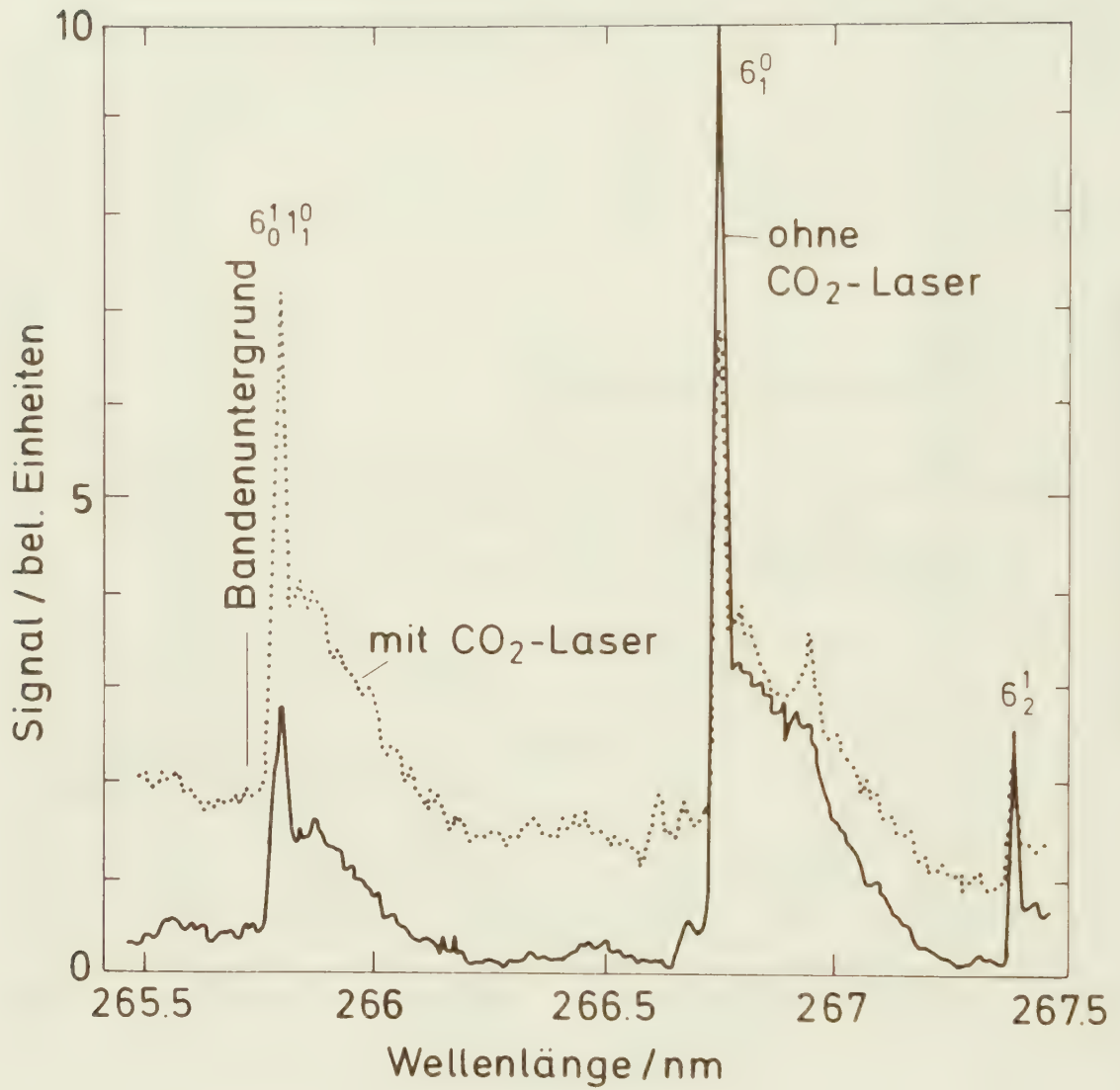


Abb. 3.4 LIF-Spektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol mit und ohne IR-Laseranregung (80 μ bar Benzol und 20 mbar Argon)

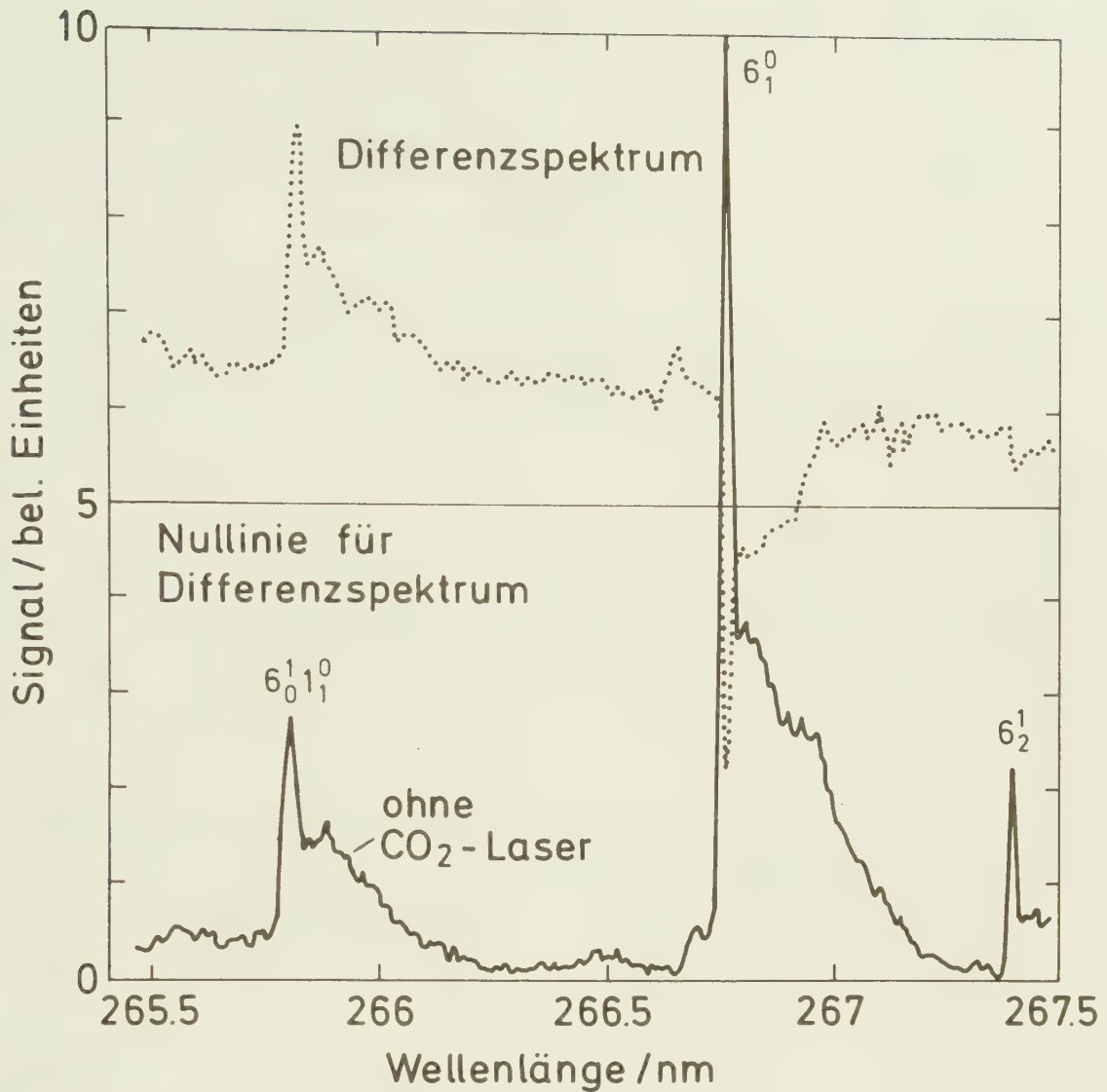


Abb. 3.5 LIF-Spektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol mit und ohne IR-Laseranregung (80 μ bar Benzol und 20 mbar Argon)

Ein Beispiel für eine LIF-Messung bei konstanter Wellenlänge in Abhängigkeit des Argonpartialdruckes ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Sowohl der CO₂-Laserpuls als auch die Molekül/Atom-Stöße beeinflussen gleichzeitig die Besetzung der Schwingungszustände. Aus deren Änderungen als Funktion des Argondruckes sind die gewünschten Informationen über die Energietransferraten zu erhalten.

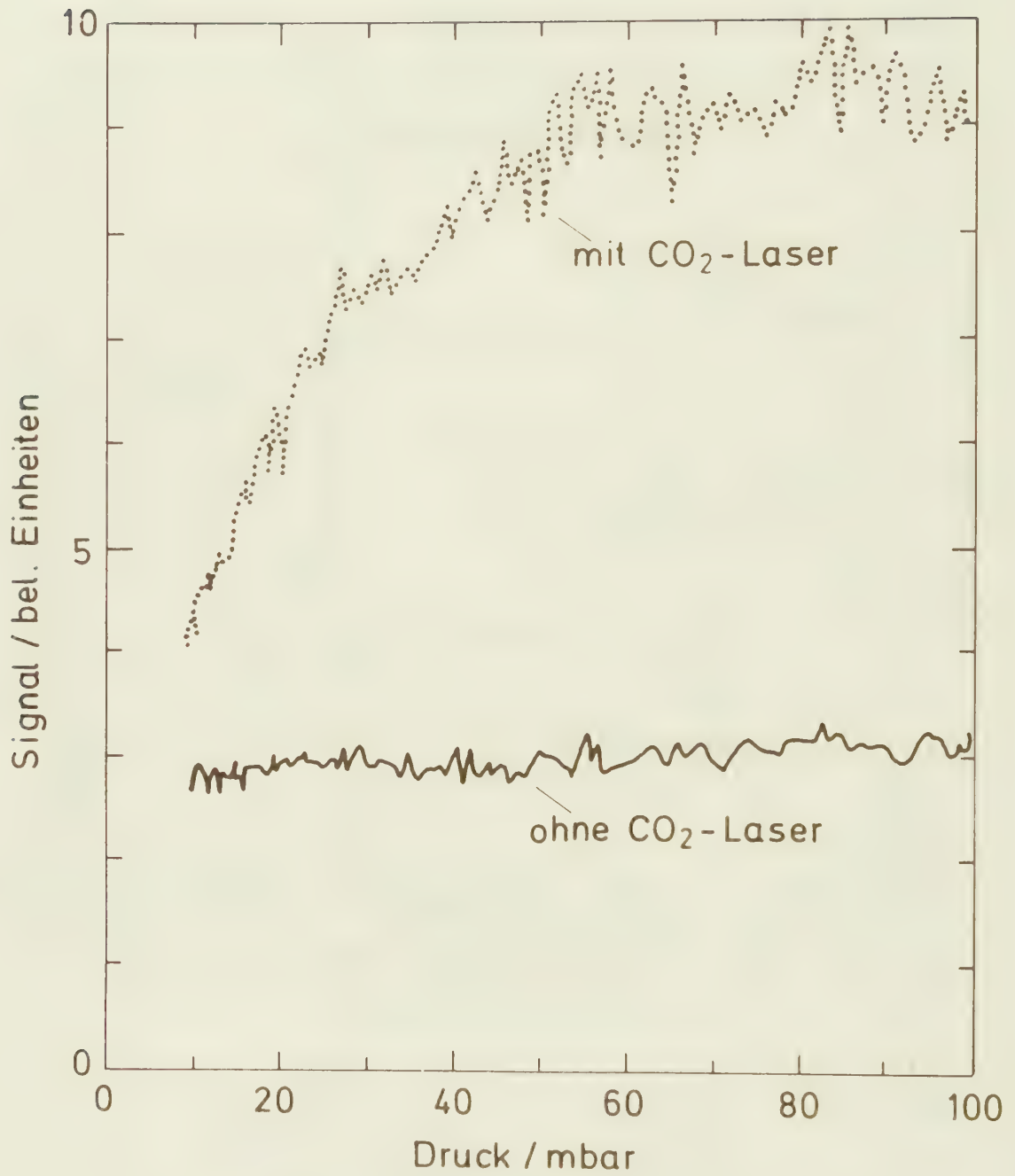


Abb. 3.6

LIF-Signal im Maximum einer rovibronischen Bande des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von Benzol in Abhängigkeit des Druckes (Benzol + Argon).

3.2 Auswertung der experimentellen Ergebnisse der LIF-Messungen

3.2.1 Auswirkungen der IR-Laseranregung auf die LIF-Spektren

Die Abbildung 3.2 macht deutlich, daß reines Benzol unter niederem Druck in der ν_{18} -Bande nur wenige IR-Quanten absorbiert.

In das schmale Anregungsband des Lasers ($\Delta\tilde{\nu}/\text{atm} = 0.07 \text{ cm}^{-1} / 30/$) fallen nur wenige Rotationszustände des Grundzustandes. Ohne Relaxation werden diese von der intensiven IR-Laserstrahlung stark entleert und die Anregung durch Sättigung begrenzt.

Mit Hilfe der Konturanalyse der IR-Bande ν_{18} aus Kapitel 2 läßt sich abschätzen, welcher Bruchteil der Moleküle des Schwingungsgrundzustandes zum Übergang nach 18_1 beiträgt. Dieser Wert ist in Abhängigkeit der Parameter $B_{18} - B_0$, q_{18} , ζ_{18} und der Laserbandbreite in den Abbildungen 3.7 bis 3.10 aufgetragen.

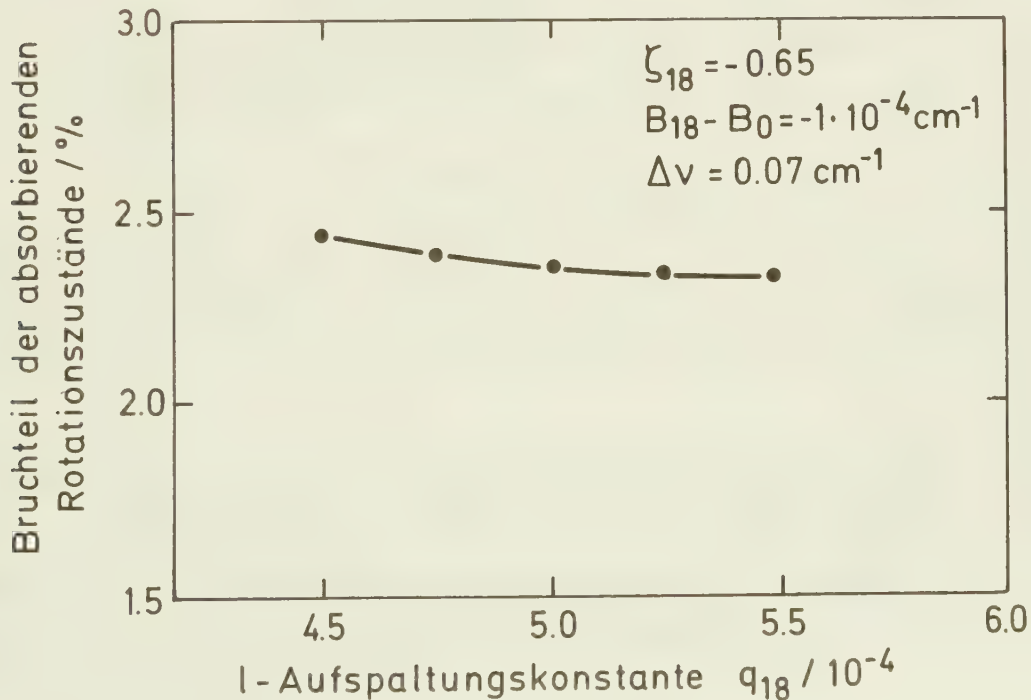


Abb. 3.7 Bruchteil der bei 1037.43 cm^{-1} absorbierenden Rotationszustände des Schwingungsgrundzustandes in S_0 als Funktion der ν_{18} -Bandenparameter $B_{18} - B_0$, q_{18} , ζ_{18} und der Laserbandbreite

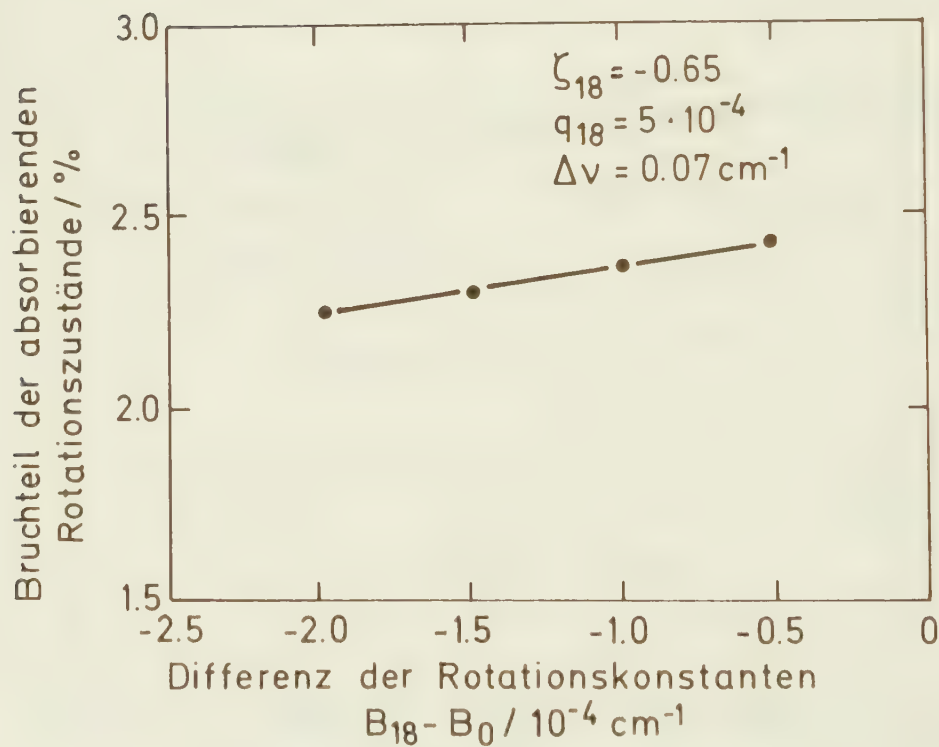
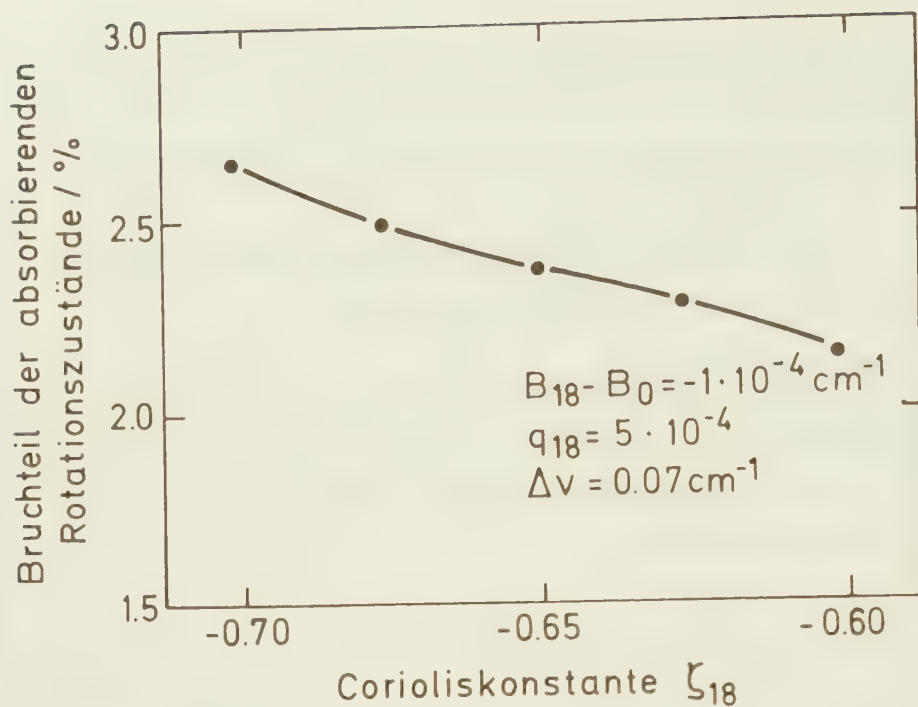


Abb. 3.8 und 3.9 Bruchteil der bei 1037.43 cm^{-1} absorbierenden Rotationszustände des Schwingungsgrundzustandes in S_0 als Funktion der ν_{18} -Bandenparameter $B_{18} - B_0$, q_{18} , ζ_{18} und der Laserbandbreite

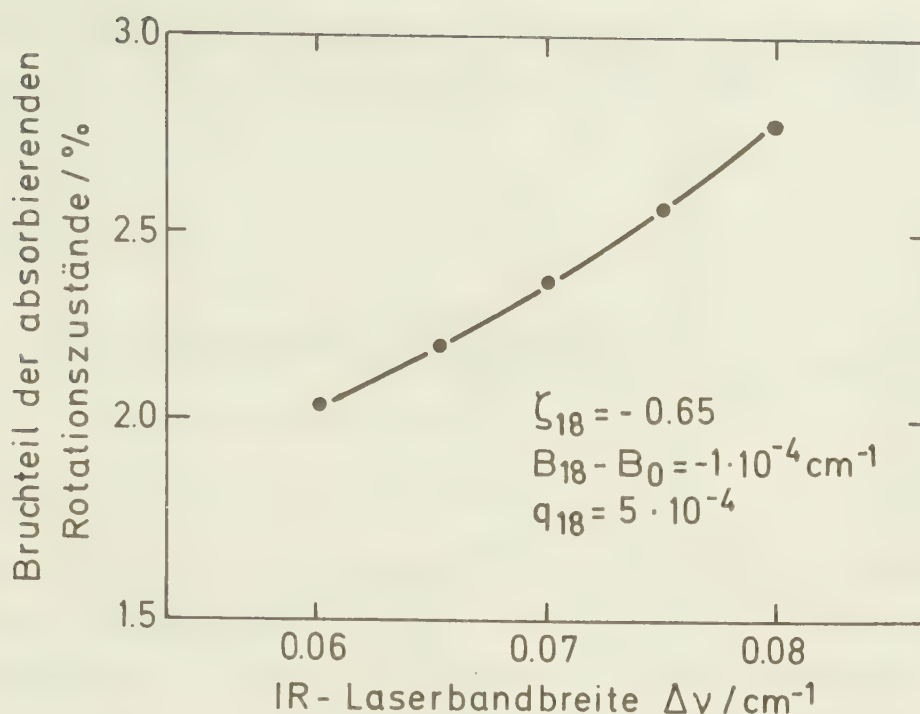


Abb. 3.10 Bruchteil der bei 1037.43 cm^{-1} absorbierenden Rotationszustände des Schwingungsgrundzustandes in S_0 als Funktion der ν_{18} -Bandenparameter $B_{18} - B_0$, q_{18} , ζ_{18} und der Laserbandbreite.

Man sieht, daß an der Laseranregung nur 2.4 % der gesamten Rotationszustände beteiligt sind. Die Abhängigkeit von den Größen $B_{18} - B_0$ und q_{18} ist nicht besonders ausgeprägt. Im Rahmen der Fehlergrenzen für die Bandenparameter und die Laserbandbreite ist eine Toleranz von 0.4 % einzuschließen.

Abbildung 3.11 zeigt die Auswirkungen der Entvölkerung dieser Zustände (bis zur Sättigung durch den IR-Laser) auf die rovibronische LIF-Bandkontur des 6_0^1 -Übergangs, der den schwingungslosen Grundzustand in S_0 beschreibt. Es sind das thermische Spektrum und ein 10-fach gestrecktes Differenzspektrum aufgetragen.

Das Fehlen der Rotationszustände des Grundzustandes macht sich in allen Zweigen bemerkbar. Die deutlichste Abnahme erleidet die Spitze des R-Zweiges zur Rechten des Bandenkopfes. Sie beträgt dort 2.6% und spiegelt damit den Bruchteil der absorbierenden Zustände wieder (vgl. auch Abb. 3.2).

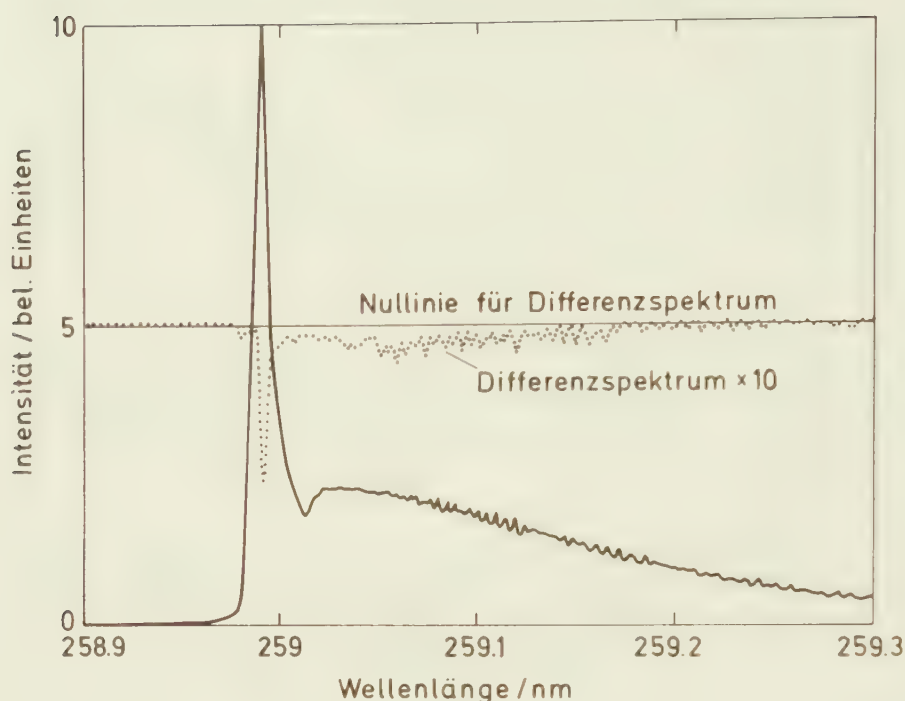


Abb. 3.11 Computersimulation eines Differenzspektrums der 6_0^1 -Bande des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges von Benzol bei gesättigter Entvölkerung von Rotationszuständen von 0_0 durch einen CO_2 -Laser bei 1037.43 cm^{-1} und einer Bandbreite von 0.07 cm^{-1} .

Aus diesem Grund kann man zur Bestimmung der relativen Besetzungsänderungen der Schwingungszustände stets die Variation der Intensitäten der Bandenmaxima der zugehörigen Übergänge zugrundelegen.

3.2.2 Bestimmung der Besetzungsänderungen der vibronischen Zustände in S_0

Das Verfahren zur Bestimmung der Besetzungsänderungen der vibronischen Zustände läßt sich am besten an einem konkreten Beispiel schildern.

Die linke der drei ausgeprägten Strukturen in den Abbildungen 3.4 und 3.5 ist die Bande $6_0^1 1_1^0$, der Ausgangszustand in S_0 ist 1_1 . Damit sind die Fluoreszenzintensitäten mit und ohne IR-Laseranregung ein direktes Maß für die Besetzungen dieses Zustandes.

Die Änderung der Besetzung wird mit $N(V)/N_0(V)$ bezeichnet. $N(V)$ ist die Besetzung 0.5 μ s nach IR-Laseranregung, $N_0(V)$ steht für die thermische Besetzung.

Es gilt:

$$N(V)/N_0(V) = \frac{S(IR) - S_B(IR)}{S(0) - S_B(0)} \quad (3.2a)$$

$$N(1_1)/N_0(1_1) = \frac{6.89 - 2.00}{2.81 - 0.38} = 2.01 \quad (3.2b)$$

$S(IR)$ und $S(0)$ definieren die Fluoreszenzintensitäten im Bandenmaximum mit und ohne IR-Anregung. $S_B(IR)$ und $S_B(0)$ berücksichtigen den Signalhintergrund an der Schwelle des Bandenkopfes (vgl. Abb. 3.4).

Die IR-Anregung verdoppelt unter den experimentellen Bedingungen die Besetzung des Zustandes 1_1 0.5 μ s nach dem Pulsmaximum.

Aus der absoluten Dichte der Moleküle im Zustand 1_1 bei Raumtemperatur und 80 μ bar $N_0(1_1) = 8.83 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (die Gesamtdichte beträgt $N = 1.92 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) läßt sich die Besetzung des Zustandes 1_1 nach IR-Laseranregung angeben.

$$N(1_1) = 1.77 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-3}$$

Es ist bequemer und genauer die Besetzungsänderung aus Differenzspektren (vgl. Abb. 3.5) zu entnehmen, die bei der Datenauswertung per Computer leicht zu erhalten sind, und aus denen die Differenzen $S(IR) - S(0)$, $S_B(IR) - S_B(0)$ und $S(0) - S_B(0)$ direkt ablesbar sind.

Dann gilt:

$$N(V)/N_0(V) = 1 + \frac{(S(IR)-S(0)) - (S_B(IR)-S_B(0))}{S(0) - S_B(0)} \quad (3.3)$$

Aus Messungen des Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit von der Wellenlänge (vgl. Abb. 3.2 bis 3.5) ergeben sich die durch den CO_2 -Laser bei festem Argondruck erzeugten Besetzungsänderungen der individuellen Schwingungsniveaus.

Schwingung	E_{vib} / cm^{-1}	Bande	$N(U) / N_0(U)$
0_0	0	6_0^1	0.64 ± 0.02
16_1	399	$6_0^1 16_1^1$	0.69 ± 0.03
6_1	608	6_1^2	0.55 ± 0.05
		$6_1^0 1_0^1$	0.59 ± 0.07
		6_1^0	0.58 ± 0.07
16_2	798	$6_0^1 16_2^2$	0.72 ± 0.11
10_1	846	$6_0^1 10_1^1$	0.73 ± 0.15
1_1	993	$6_0^1 1_1^0$	2.01 ± 0.08
$6_1 16_1$	1007	$6_1^0 16_1^1$	1.49 ± 0.11
		$6_1^2 16_1^1$	1.69 ± 0.20
		$6_1^0 1_0^1 16_1^1$	1.73 ± 0.25
18_1	1037	$6_0^1 18_1^1$	13.5 ± 1.0
6_2	1217	6_2^1	0.80 ± 0.08
		$6_2^1 1_0^1$	0.90 ± 0.08
$6_1 11_1$	1282	$6_1^0 11_1^1$	1.06 ± 0.07
$1_1 16_1$	1392	$6_0^1 1_1^0 16_1^1$	2.56 ± 0.66
$6_1 16_2$	1406	$6_1^2 16_2^2$	1.72 ± 0.72
		$6_1^0 16_2^2$	1.62 ± 0.14

Tab. 3.1: Besetzungsänderung von Schwingungszuständen in S_0 bei 18 bis 20 mbar Argondruck 0.5 μs nach IR-Laseranregung.

Schwingung	$E_{\text{vib}} / \text{cm}^{-1}$	Bande	$N(U) / N_0(U)$
$6_1 18_1$	1436	$6_1^2 18_1^1$	8.80 ± 4.30
		$6_1^0 18_1^1$	11.1 ± 1.4
		$6_1^0 1_0^1 18_1^1$	8.90 ± 5.10
$6_1 1_1$	1454	$6_1^2 1_1^0$	1.32 ± 0.30
$6_2 16_1$	1615	$6_2^1 16_1^1$	2.38 ± 0.20
		$6_2^1 1_0^1 16_1^1$	2.75 ± 0.66
$16_1 18_1$	1645	$6_0^1 16_1^1 18_1^1$	10.7 ± 3.9
$16_2 18_1$	1835	$6_0^1 16_2^2 18_1^1$	10.1 ± 4.0
$6_2 16_2$	2014	$6_2^1 16_2^2$	4.90 ± 1.60
$1_1 18_1$	2030	$6_0^1 1_1^0 18_1^1$	18.8 ± 3.6
$6_1 16_1 18_1$	2044	$6_1^2 16_1^1 18_1^1$	21.2 ± 8.7
		$6_1^0 16_1^1 18_1^1$	13.8 ± 2.5
18_2	2074	$6_0^1 18_2^2$	127 ± 25
$6_2 18_1$	2254	$6_2^1 18_1^1$	8.70 ± 2.20

Tab. 3.1: Besetzungsänderung von Schwingungszuständen in S_0 bei 18 bis 20 mbar Argondruck 0.5 μs nach IR-Laseranregung.

Tabelle 3.1 und die Abbildungen 3.12 und 3.13 fassen diese Ergebnisse zusammen. Alle Werte beziehen sich auf 80 μbar Benzol bei einem Gesamtdruck von 18 - 20 mbar.

Die Abszissen der Abbildungen 3.12 und 3.13 geben die Energien der Schwingungszustände an. Die Quadrate mit den Fehlerbalken sind die experimentell ermittelten Werte. Punkte stellen Ergebnisse von Modellrechnungen dar, die anschließend diskutiert werden.

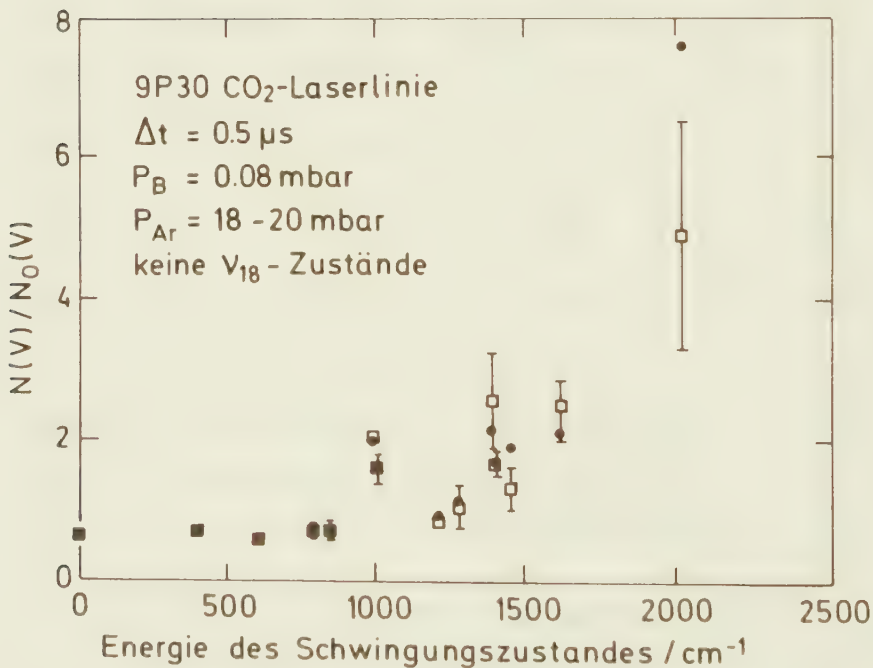
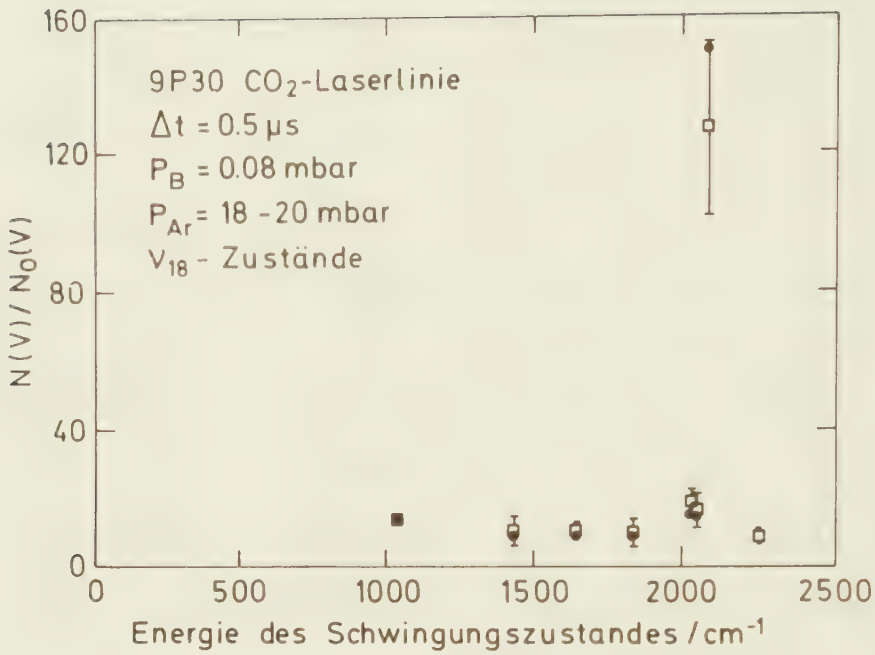


Abb. 3.12
 und 3.13

Besetzungsänderung des Schwingungszustandes V in S_0 $0.5 \mu s$ nach IR-Laseranregung relativ zur thermischen Besetzung

Der Infrarotlaser regt die E_{1u} -Mode ν_{18} in Benzol aus allen thermisch besetzten und laserbesetzten Schwingungszuständen an. Die Abbildung 3.12 zeigt die Besetzungsänderungen für Zustände mit $V_{18} \neq 0$, die Abbildung 3.13 bezieht sich auf Änderungen von Zuständen mit $V_{18} = 0$.

Um das Besetzungsverhalten der Schwingungszustände als Funktion des Argondruckes zu erhalten, wurden Fluoreszenzmessungen an unterschiedlichen Banden bei variablen (monoton wachsenden) Argondrücken durchgeführt (vgl. Abb. 3.6), jeweils im Bandenmaximum und zur Bestimmung der Hintergrundbeiträge an der Schwelle des Bandenkopfes. Dabei wurden aus den Spektren mit variabler Wellenlänge (vgl. Abb. 3.2 - 3.5) die exakten Positionen entnommen. Zusätzlich wurden sie zur Normierung benutzt.

Die Abbildungen 3.14 bis 3.20 zeigen die Ergebnisse. Punkte sind experimentelle Ergebnisse, die durchgezogenen Linien folgen aus den Modellrechnungen, die im folgenden Abschnitt erläutert werden.

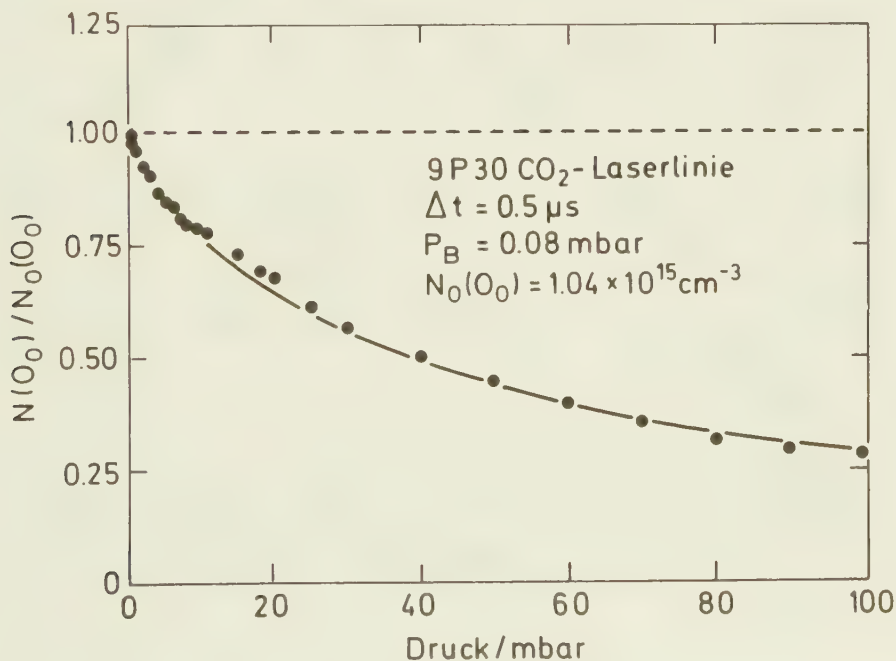


Abb. 3.14 Besetzungsänderung von Schwingungszuständen von Benzol in S_0 nach IR-Laseranregung relativ zur thermischen Besetzung als Funktion des Druckes (Benzol + Argon). Durchgezogene Linien sind Ergebnisse von Modellrechnungen (s.Text)

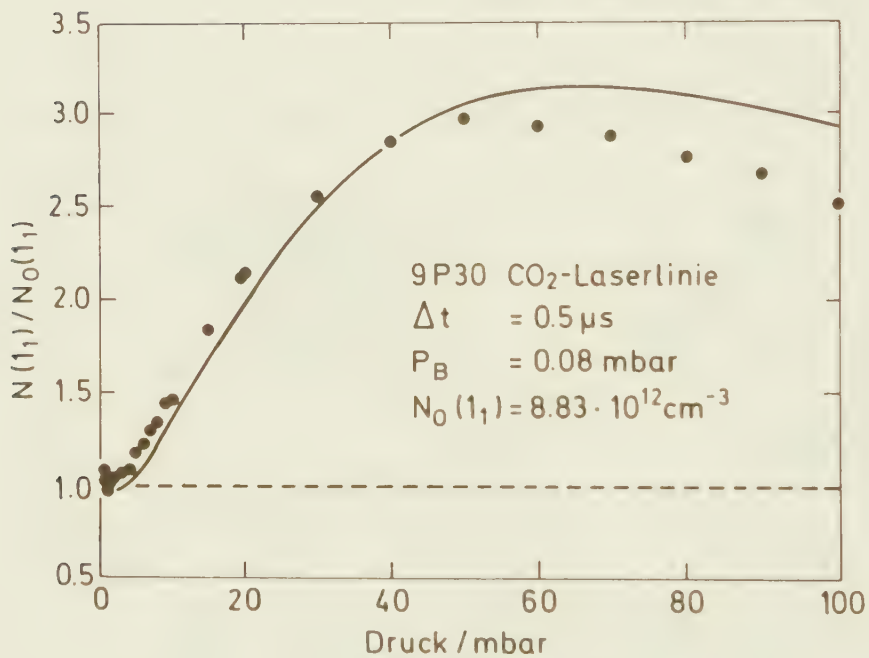
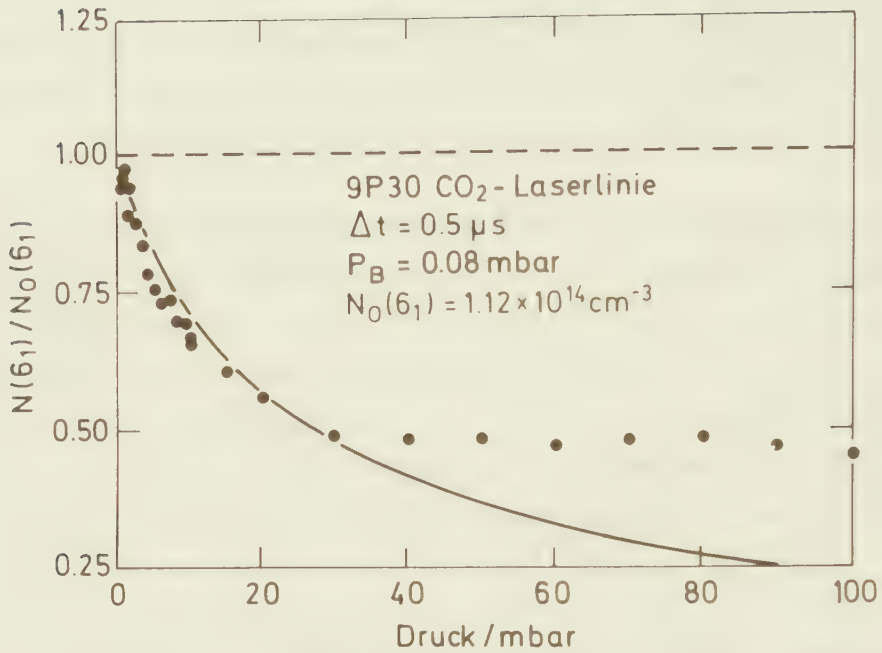


Abb. 3.15
und 3.16

Besetzungsänderung von Schwingungszuständen von Benzol in S_0 nach IR-Laseranregung relativ zur thermischen Besetzung als Funktion des Druckes (Benzol + Argon). Durchgezogene Linien sind Ergebnisse von Modellrechnungen (s. Text)

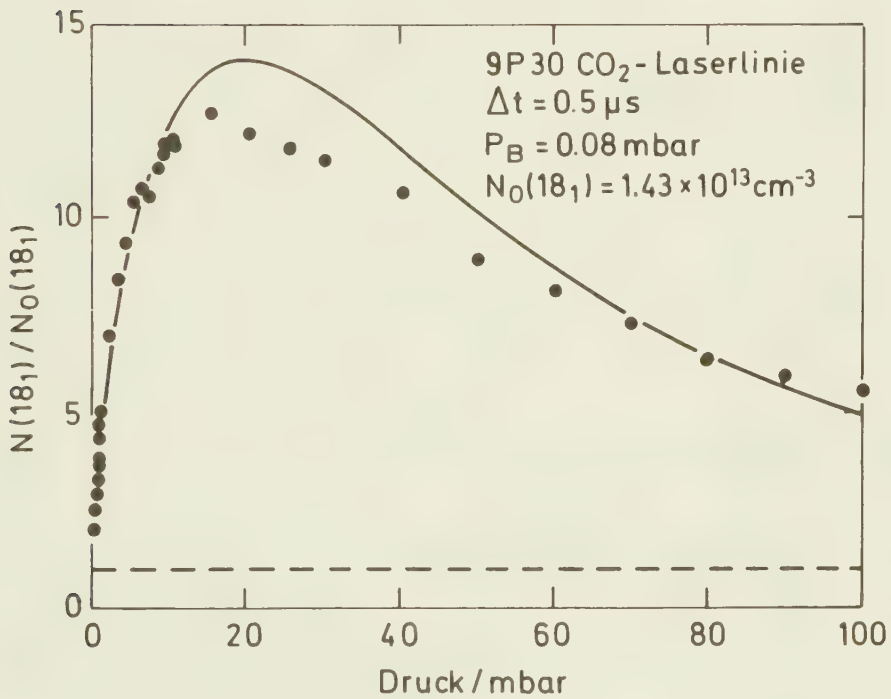
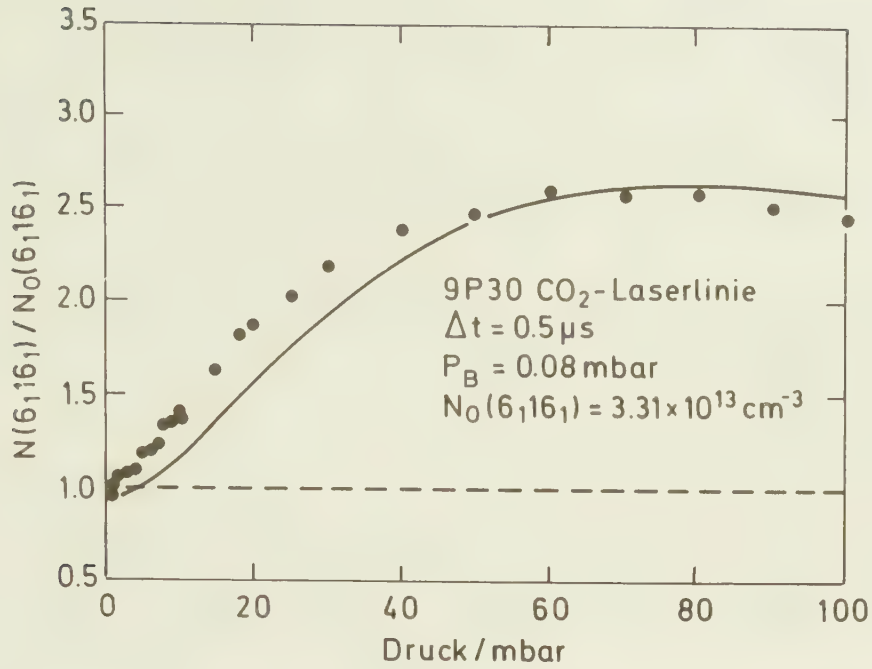


Abb. 3.17
und 3.18

Besetzungsänderung von Schwingungszuständen von Benzol in S_0 nach IR-Laseranregung relativ zur thermischen Besetzung als Funktion des Druckes (Benzol + Argon). Durchgezogene Linien sind Ergebnisse von Modellrechnungen (s. Text)

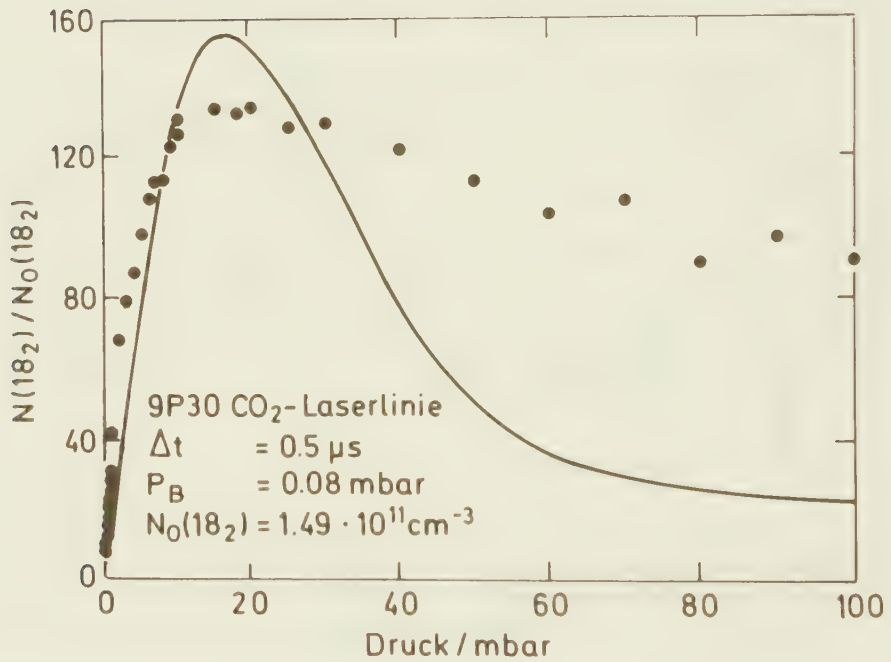
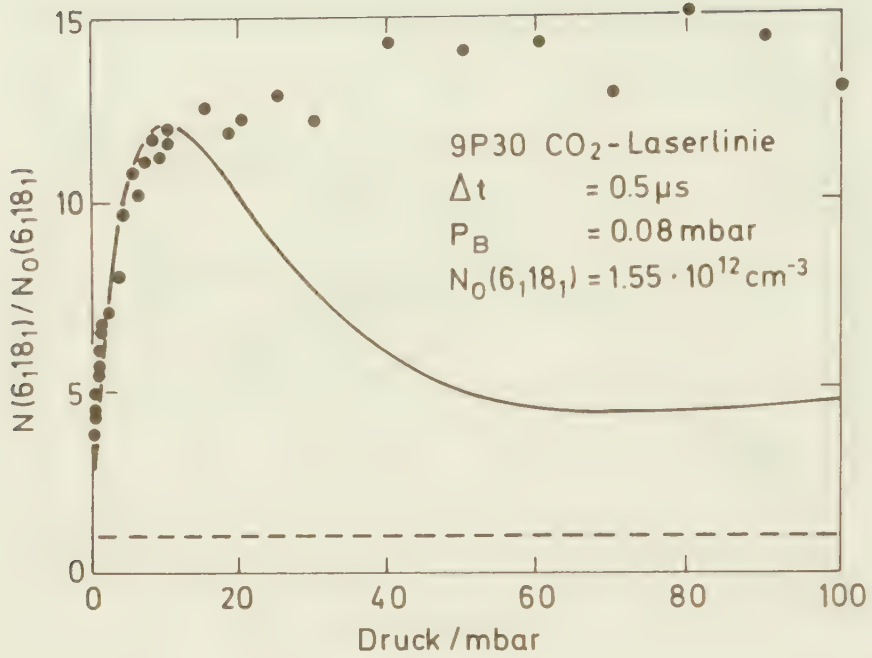


Abb. 3.19
und 3.20

Besetzungsänderung von Schwingungszuständen von Benzol in S_0 nach IR-Laseranregung relativ zur thermischen Besetzung als Funktion des Druckes (Benzol + Argon). Durchgezogene Linien sind Ergebnisse von Modellrechnungen (s. Text)

Einige der Fluoreszenzbanden waren nur nach IR-Laseranregung zu beobachten, da ihre Ausgangszustände im thermischen Gleichgewicht zu schwach besetzt sind. In solchen Zuständen sind grundsätzlich ν_{18} Quanten angeregt. In diesen Fällen wurden für die relative Fluoreszenzintensität $S(0) - S_B(0)$ die theoretisch berechneten Werte aus Kapitel 2 Tabelle 2.11 eingesetzt.

3.3 Ratengleichungsmodell zur theoretischen Beschreibung des Energietransfers zwischen rovibronischen Zuständen in S_0

Die Besetzungsänderung der einzelnen Rotations-Schwingungszustände wurde durch stoßinduzierte Umverteilung von Rotations- und Schwingungsenergie und durch Absorption und Emission von Infrarotstrahlung verursacht. Dieser Prozeß läßt sich in Form eines Ratengleichungssatzes mathematisch beschreiben.

$$\dot{\underline{N}} = A * \underline{N} \quad (3.4)$$

Die Elemente des Vektors $\underline{N}$ sind die Besetzungen von Gruppen von Rotations-Schwingungszuständen. $\dot{\underline{N}}$ enthält die zeitlichen Ableitungen der Komponenten von $\underline{N}$.

Das Zusammenfassen einzelner Zustände zu Gruppen ist Voraussetzung dafür, daß die Zahl der unabhängigen Variablen im sinnvollen und berechenbaren Rahmen bleibt.

Jeder Schwingungszustand V soll daher in drei Unterzustände zerfallen.

$N_a(V)$ enthält alle Rotationszustände, die imstande sind, die Strahlung des IR-Lasers zu absorbieren;

$N_e(V)$ faßt diejenigen Rotationszustände zusammen, die durch den Laser zu stimulierter Emission angeregt werden;

in $N_n(V)$ befinden sich die übrigen Rotationszustände, die nicht einer der Gruppen $N_a(V)$ oder $N_e(V)$ angehören.

Alle drei Zustände sollen keine Elemente gemeinsam haben.

Damit gilt die Relation:

$$N(V) = N_a(V) + N_e(V) + N_n(V) \quad (3.5)$$

Die Matrix A in Gleichung (3.4) hat die Form:

$$A = k_c \cdot \rho \cdot P + \sigma_{ex}^r \cdot I(t)/h\nu \cdot F \quad (3.6)$$

Sie besteht aus einem stoßbestimmten (erster Summand) und aus einem strahlungsbestimmten Teil (zweiter Summand).

3.3.1 Erfassung der stoßkontrollierten Prozesse

Die Konstante ρ in Gleichung (3.6) steht für die Dichte der Benzolstoßpartner (Argon + Benzol). k_c ist die gaskinetische Stoßrate zwischen Benzol und Argon ($k_c = 5.3 \cdot 10^{-16} T/300 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$) /31/.

Die Matrixelemente p_{ij} von P sind die Wahrscheinlichkeiten, daß ein Stoß ein Molekül aus dem Zustand "j" in den Zustand "i" / $i \neq j$ überführt. Aus der Teilchenzahlerhaltung folgt:

$$p_{ii} = \sum_{i \neq j} p_{ij} \quad (3.7)$$

Alle Stoßprozesse gliedern sich in die Umverteilung von Rotationsenergie und in den Austausch von Schwingungsenergie.

3.3.1.1 Austausch von Rotationsenergie

Das Modell erlaubt Rotationsrelaxation zwischen den drei Rotationsgruppen $N_a(V)$, $N_e(V)$ und $N_n(V)$ eines Schwingungszustandes. Indiziert man diese Zustände entsprechend mit "i" und "j" so gilt:

$$p_{ij} = (k_r/k_c) \cdot f_j \quad (3.8)$$

k_r ist die Rate für den Austausch von Rotationsenergie und f_j ist der Bruchteil der Moleküle des Schwingungszustandes V in der mit "j" indizierten Gruppe im thermischen Gleichgewicht.

Das Modell berücksichtigt nur Absorption aus Zuständen unterhalb 2000 cm^{-1} , so daß für höhere Energien $N_a(V) = 0$ ist. Daneben ist $N_e(V) = 0$, wenn V einen Zustand mit $V_{18} \neq 0$ darstellt.

Weiterhin soll im Gleichgewicht

$$N_e(V+18_1)/N(V+18_1) = N_a(V)/N(V) \quad (3.9)$$

für alle Schwingungszustände V erfüllt sein.

Mit Gleichung (3.5) läßt sich daraus $N_n(V)$ berechnen.

Die Rotationsrelaxation trägt wesentlich dazu bei, daß die während der Anregung durch den IR-Laser stark entleerten Rotationszustände ($N_a(V)$) unmittelbar nachgeliefert werden. Für die niedrigsten Energiezustände 0_0 , 16_1 und 6_1 ist dies der dominierende Prozeß, da die Raten für den Austausch von Schwingungsenergie dort sehr gering sind und nicht beitragen können.

Der vorher berechnete theoretische Wert 0.024 von $N_a(0_0)/N(0_0)$ dient dazu, die Rotationsrelaxationsrate k_r aus den Meßdaten zu bestimmen.

Es ergibt sich $k_r = 3.3 \pm 0.5 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. Dieser Wert beträgt 62% der gaskinetischen Stoßrate und etwa 30% des Wertes, der für Benzol/Argon-Stöße im elektronisch angeregten Zustand gefunden wurde [32].

Für höhere Argondrücke, liefern die Ratengleichungen einen zuverlässigen Wert für das Produkt aus $N_a(V)/N(V)$ und k_r , da sie darauf empfindlicher reagieren als auf die einzelnen Faktoren selbst. Sollte daher der aus den Abbildungen 3.7 bis 3.10 abgeschätzte Bruchteil der absorbierenden Moleküle des Schwingungsgrundzustandes nicht exakt dem realen Wert entsprechen, so müßte k_r im selben Maß vergrößert oder verkleinert werden.

Die Grenzwerte für die Entvölkerung des Grundzustandes unter nahezu stoßfreien Bedingungen (vgl. Abb. 3.2, Bande 6_0^1) deuten jedoch zusätzlich darauf hin, daß der aus der Simulation des Absorptionsspektrums ermittelte Bruchteil von $2.4 \pm 0.4\%$ absorbierender Rotationszustände im Grundzustand zuverlässig ist.

Die Konstanten $N_a(V)/N(V)$ der Zustände 16_1 , 6_1 und 18_1 lassen sich zur oben abgeschätzten Relaxationsratenkonstante einzeln aus den experimentell bestimmten Abnahmen der Ausgangszustände ermitteln.

Für die nicht direkt zugänglichen Konstanten der übrigen Zustände wird näherungsweise vorausgesetzt, daß sie auf einer Geraden durch den Punkt 2.4% für den Grundzustand liegen. Die Steigung der Geraden ist ein anpaßbarer Parameter des Ratengleichungsmodelles.

Das Ergebnis dieses Verfahrens zeigt Abbildung 3.21.

Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt später.

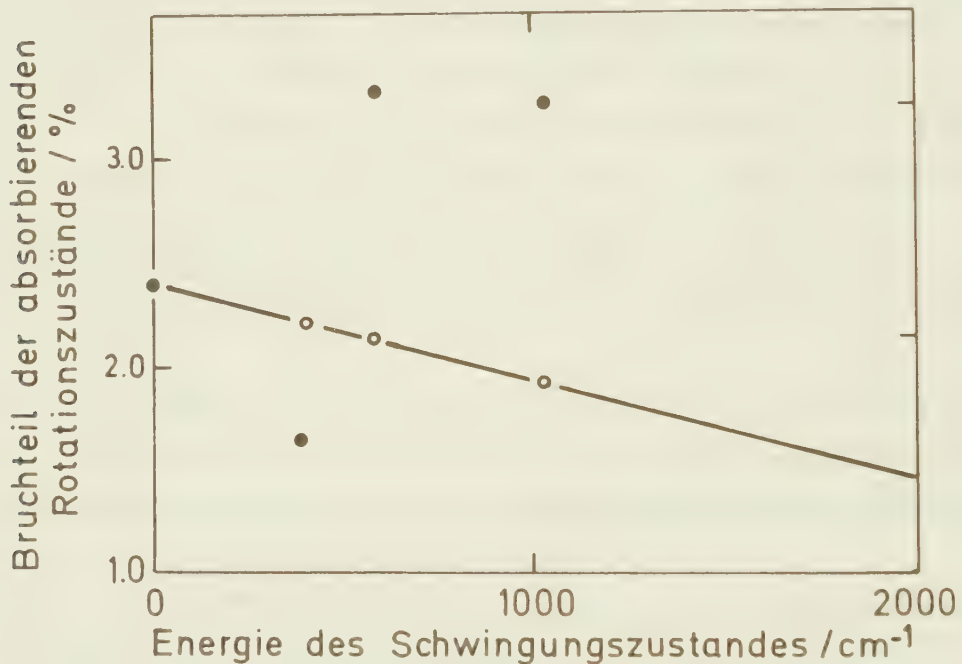


Abb. 3.21 Bruchteil der die CO_2 -Laserstrahlung von 1037.43 cm^{-1} absorbierenden Rotationszustände als Funktion der Energie des zugehörigen Schwingungszustandes

3.3.1.2 Austausch von Schwingungsenergie

Trotz der begrenzten Anzahl von Schwingungszuständen, die das Relaxationsmodell benutzt, enthält die Matrix P noch nahezu 1000 unabhängige

Ratenkonstanten. Es stehen nicht genügend experimentelle Daten zur Verfügung, diese ohne vereinheitlichende Theorie zu bestimmen.

Hier wird ein informationstheoretischer Ansatz nachvollzogen, der bei der Untersuchung stoßinduzierter Energieaustauschprozesse in zwei- und mehratomigen Molekülen bereits mit Erfolg erprobt wurde /33,34/.

Die Gruppen $N_n(V)$ enthalten den Großteil der Moleküle eines Schwingungszustandes. Die Beschränkung des Schwingungsenergietransfers auf diese Gruppen stellt keine wesentliche Einschränkung dar, da die sehr viel schnellere Rotationsrelaxation eine genügend starke Kopplung von $N_a(V)$, $N_e(V)$ und $N_n(V)$ bewirkt.

Die Elemente der Matrix P haben in diesem Fall die Form:

$$p_{ij} = k(V \rightarrow V')/k_c \quad (3.10)$$

Dabei indiziert "i" die gestrichenen Gruppen $N_n(V')$ und "j" die ungestrichenen $N_n(V)$. Die Größe $k(V \rightarrow V')$ ist die Ratenkonstante für den Austausch von Schwingungsenergie aus dem Zustand V in den Zustand V' .

Die Informationstheorie /33/ beschreibt $k(V \rightarrow V')$ als ein Produkt

$$k(V \rightarrow V') = k_o(V \rightarrow V') \cdot \exp(-\lambda_o - \lambda_1 \cdot |E(V) - E(V')|/kT) \quad (3.11)$$

Die Größe $k_o(V \rightarrow V')$ heißt statistische Rate. Sie basiert auf der Vorstellung, daß ein einziger Stoß die gesamte Energie E des Systems gleich wahrscheinlich auf alle verfügbaren kinetischen Freiheitsgrade und Schwingungsfreiheitsgrade verteilt.

$k_o(V \rightarrow V')$ wird durch die Gleichung

$$k_o(V \rightarrow V') = k_c \cdot \frac{\int \rho(V, E) \cdot \rho(V', E) \cdot \exp(-E/kT) \cdot dE}{\int \rho(V, E) \cdot \exp(-E/kT) \cdot dE} \quad (3.12)$$

gegeben.

$\rho(V, E)$ ist die Dichte der translatorischen Freiheitsgrade im Schwingungszustand V , mit der Schwingungsenergie $E(V)$ bei einer Gesamtenergie E /33/.

$$\rho(V, E) = \sqrt{E - E(V)} \quad (3.13)$$

Die Auswertung des Integrals führt auf den Ausdruck

$$k_o(V \rightarrow V') = k_c \cdot G(V') \cdot \Delta \cdot \exp(\Delta) \cdot K_1(\Delta) \quad (3.14)$$

$G(V')$ ist die Entartung des Schwingungszustandes V' und K_1 ist die modifizierte Besselfunktion erster Ordnung und zweiter Art.

$$\Delta = (E(V) - E(V')) / (2 \cdot kT) \quad (3.15)$$

Abbildung 3.22 zeigt den Verlauf der statistischen Rate $k_o(V \rightarrow V')$ aus dem Schwingungszustand 18_1 in beliebige Schwingungszustände anderer Energie

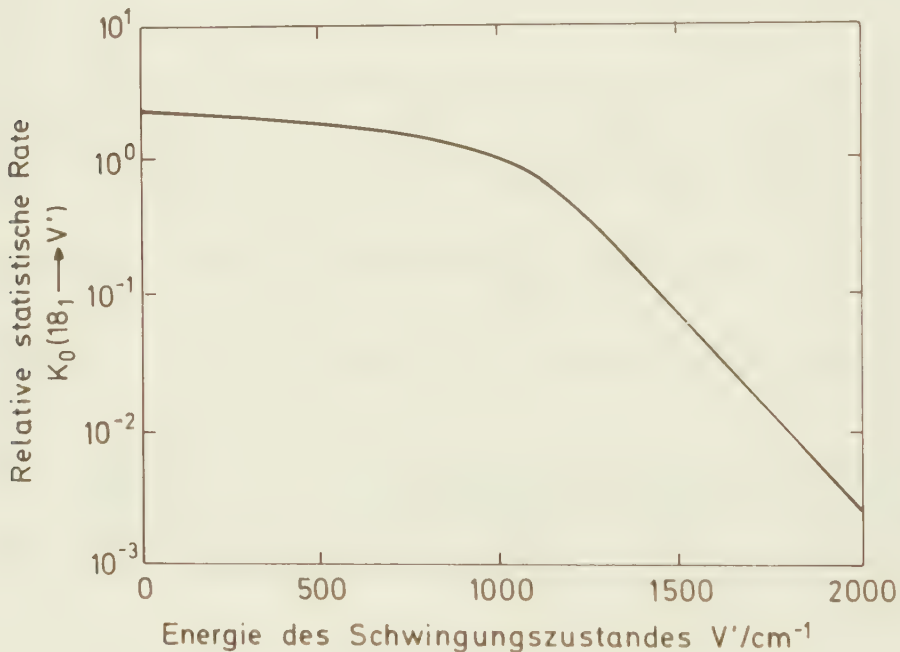


Abb. 3.22 Statistische Rate des Schwingungsenergietransfers aus dem Zustand 18_1 in S_0 in Schwingungszustände V' in S_0 als Funktion der Energie

Der statistische Umverteilungsprozeß favorisiert, wie man sieht, die Umverteilung von Schwingungsenergie in kinetische Energie und unterdrückt Übergänge in höherliegende Schwingungszustände. Die Rate ist am höchsten, wenn die gesamte Schwingungsenergie verloren geht.

Dies widerspricht quantenmechanischen Aussagen (vgl. auch Kap. 2 Gl. (2.19)), wonach die intensivste Wechselwirkung stets mit eng benachbarten Energiezuständen auftritt.

Ein entsprechendes Verhalten wird in Gleichung (3.11) durch den Parameter λ_1 erreicht; $\exp(-\lambda_1 \cdot |E(V) - E(V')|/kT)$ verkleinert den Wert der Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Energiedifferenz der Zustände V und V' .

In Abbildung 3.23 ist der Verlauf der Relaxationsrate $k(18_1 \rightarrow V')$ mit $\lambda_1 = 3.2$ dargestellt.

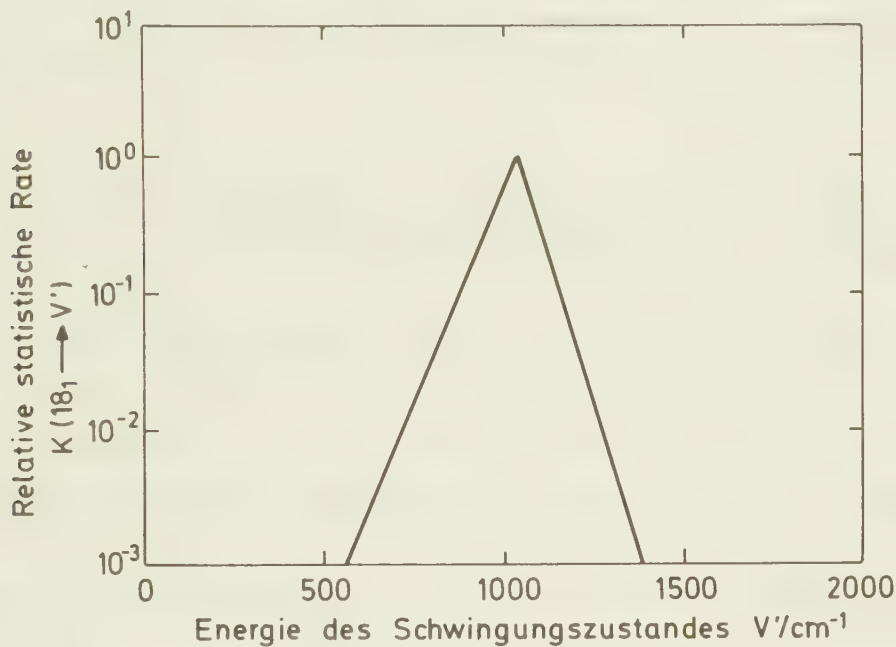


Abb. 3.23 Rate des Schwingungsenergie transfers aus dem Zustand 18_1 in S_0 in Zustände V' in S_0 unter Berücksichtigung des Energieabstandes

Die Energieaustauschrate sinkt innerhalb von 500 cm^{-1} gegenüber der rein statistischen Rate um den Faktor $5 \cdot 10^4$.

Die Kurven in den Abbildungen 3.22 und 3.23 sind so normiert, daß sie für $E = E(18_1)$ den Wert Eins ergeben.

Durch die Konstante λ_0 werden alle Ratenkonstanten mit einem konstanten Faktor $\exp(-\lambda_0)$ multipliziert. Diese Größe enthält keine stati-

stische Information. Sie ist aber ein Maß für die Effektivität der Benzol/Argon-Stöße bei der Umverteilung von Schwingungsenergie auf andere Freiheitsgrade.

3.3.2 Behandlung der strahlungsbestimmten Prozesse

Im strahlungsbestimmten Teil der Matrix A in Gleichung (3.6) ist $\sigma_{\text{ex}}^{\text{r}}$ der reale IR-Absorptionsquerschnitt der Bande ν_{18} . Da die intensive CO_2 -Laserstrahlung den Übergang vollständig sättigt, reagiert das Raten-gleichungsmodell auf diesen Wert ziemlich unempfindlich. Der phänomeno-logische (Kleinsignal-) Querschnitt $\sigma_{\text{ex}}^{\text{ph}}$ hat bei 1037.43 cm^{-1} einen Wert von $7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ (vgl. Kap. 2 Abb. 2.3). Aus der Besetzung des schwingungslosen Grundzustandes ($N(0_0) = 0.58 \cdot N$) und dem Bruchteil der absorbierenden Rotationszustände $N_a(0_0) = 0.024 \cdot N(0_0)$ ergibt sich der Wert $\sigma_{\text{ex}}^{\text{r}} = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

Die Größe $I(t)$ in Gleichung (3.6) ist das zeitliche Intensitätsprofil des IR-Lasers, $h\nu$ ist die Energie eines Photons. Der Verlauf läßt sich in sehr guter Näherung durch zwei Exponentialkurven analytisch ausdrücken. Der Anstieg ist vom Typ $\exp(-t^2/\tau_1^2)$ und beschreibt das Anschwingen des Lasers, der Abfall $\exp(-t/\tau_2)$ wird durch die Lebensdauer τ_2 der Photonen in Resonator bestimmt, wenn die Inversion abgebaut ist. Beide Kurven können stetig und glatt (differenzierbar) verbunden werden.

Aus der gemessenen Energiedichte ($E/F = 3.6 \text{ J/cm}^2$) und der Halbwertsbreite ($\tau = 60 \text{ ns}$) des Laserpulses ergibt sich:

$$I(t) = 4.9 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\left(\frac{t-60\text{ns}}{30\text{ns}}\right)^2\right) \text{ J cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ für } t \leq 71 \text{ ns}$$

und

$$I(t) = I(71\text{ns}) \cdot \exp\left(-\frac{t-71\text{ns}}{43\text{ns}}\right) \text{ J cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ für } t > 71 \text{ ns} \quad (3.16)$$

Die Pulsform des IR-Lasers wurde mit einem Photon-Drag-Detektor bestimmt.

Die Abbildung 3.24 zeigt die experimentellen Werte ($\square$) und die mit Gleichung (3.16) berechnete Kurve.

Die Matrix F des strahlungsbestimmten Anteils von A ähnelt der für die Stoßprozesse. Alle Matrixelemente f_{ij} sind Null, mit Ausnahme solcher Elemente, die optisch wechselwirkende Zustände verbinden.

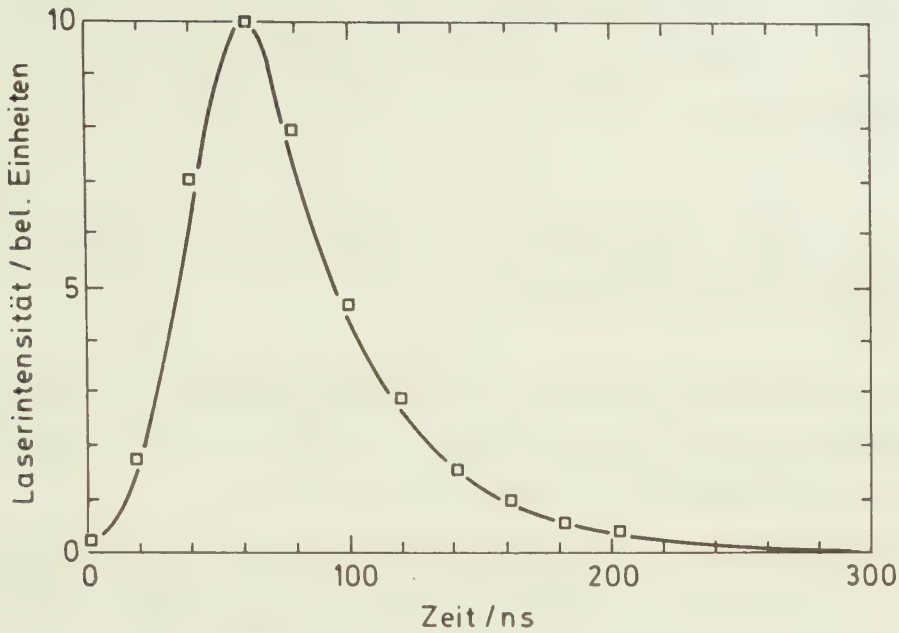


Abb. 3.24 Gemessenes ($\square$) und gerechnetes zeitliches Intensitätsprofil eines CO_2 -Laserpulses (s. Text)

Für den Absorptionsprozeß gilt:

$$f_{ij} = 1 \quad (3.17)$$

"j" indiziert $N_a(V)$ und "i" bezeichnet $N_e(V+18_1)$.

Für die stimulierte Emission ist:

$$f_{ji} = f_{ij} \quad (3.18)$$

3.3.3 Anpassung der freien Parameter des Ratengleichungsmodelles

Der strahlungsbestimmte Teil der Matrix A in Gleichung (3.6) hat keine freien Parameter.

Die Rate k_r , die Bruchteile der absorbierenden Rotationszustände von 16_1 , 6_1 und 18_1 und die Steigung der Geraden in Abbildung 3.21 sind die anzupassenden Größen in den Matrixelementen für den Austausch von Rotationsenergie.

Der Transfer von Schwingungsenergie wird durch zwei Parameter λ_0 und λ_1 beschrieben. Sie geben das Verhalten der experimentellen Daten in vernünftiger Weise wieder, wenn für $\lambda_0 = 7.5$ und für $\lambda_1 = 3.2$ eingesetzt wird.

In allen Rechnungen zeigen sich jedoch zwei prinzipielle Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen.

Zum einen unterschätzt das Modell die Besetzungsdichten für den Zustand 1_1 , zum anderen ergeben sich zu große Ratenkonstanten für den Energietransfer aus hoch angeregten Zuständen wie 18_2 .

Es wurde versucht, dies zu korrigieren. Dazu wurden zwei zusätzliche Parameter in das Ratengleichungsmodell eingeführt. Sie sind nicht Bestandteil des informationstheoretischen Modelles, dessen gegenwärtiger Formalismus auf seine Anwendbarkeit zur Beschreibung stoßinduzierter Schwingungsenergieumverteilung geprüft werden sollte. Beide Größen sind jedoch Ansatzpunkte für weitergehende Modifikationen des Modelles.

Die erste Korrektur betrifft die Raten $k(V+18_1 \rightarrow V+1_1)$. Sie wurden um den Faktor 2 vergrößert, was die Vorhersagen des Modelles für Zustände mit $V_1 > 0$ im Vergleich zu bloßen statistischen Erwägungen und Energieargumenten wesentlich verbessert.

Wahrscheinlich bestimmen neben den informationstheoretischen noch weitere Kriterien den Energieaustausch. Ein Aspekt könnte möglicherweise die Frage nach Änderung von Schwingungsquantenzahlen sein.

In der Umgebung von Schwingungszuständen wie 18_2 liegen eine Vielzahl anderer Zustände. Über 100 cm^{-1} gemittelt beträgt die Dichte der Schwingungszustände bei 2000 cm^{-1} bereits $0.34/\text{cm}^{-1}$. Fast resonante Übergänge aus 18_2 erfordern zwischen zwei und sieben Quantenänderungen ($18_2 \rightarrow 18_1 1_1$ bzw. $18_2 \rightarrow 16_5$).

Es wurde versucht, diese Beschränkungen zuerst dadurch zu erfassen, daß die Gesamtrate aller Transferprozesse aus einem Schwingungszustand nach oben durch eine anzupassende Schranke C begrenzt wurde.

Zu diesem Zweck wurden alle Raten $k(V \rightarrow V')$ aus Gleichung (3.11) mit dem Faktor

$$S'_j = 1/(1 + S_j/C) \quad (3.19)$$

multipliziert, wobei S_j als

$$S_j = \sum_{i \neq j} p_{ij} \quad (3.20)$$

definiert ist.

Kleine Werte S_j lassen die Raten unbeeinflusst, für große Werte von S_j konvergiert S'_j gegen C/S_j , die Summe der Raten damit gegen C .

Als bester Wert von C ergibt sich 0.020.

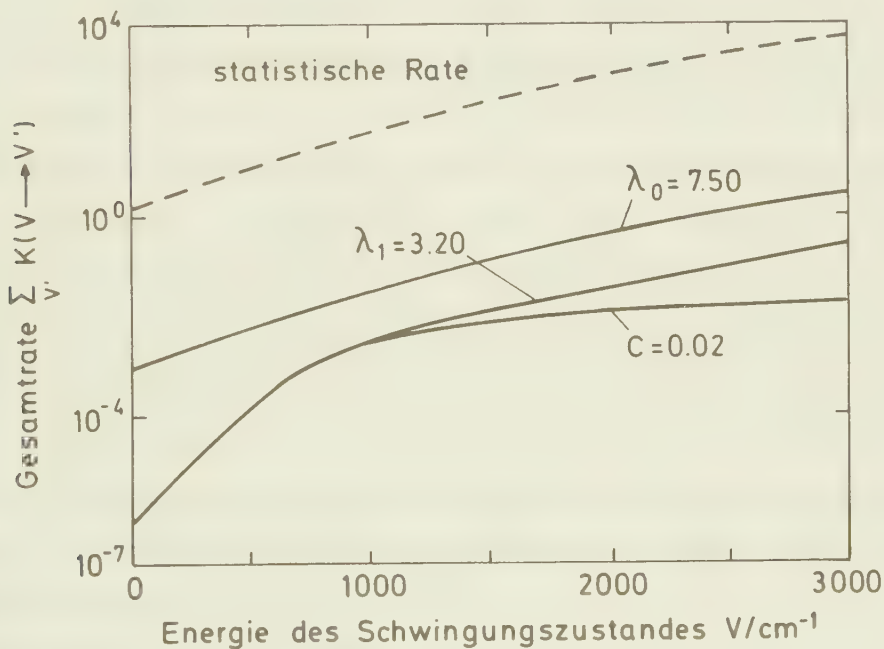


Abb. 3.25

Gesamtrate des Schwingungsenergie transfers aus einem Zustand V in S_0 in andere Zustände V' in S_0 als Funktion der Energie unter Berücksichtigung verschiedener Modellparameter (s. Text)

Die Abbildung 3.25 zeigt den Effekt der Parameter λ_0 , λ_1 und C auf die Gesamtrate $\Sigma k(V \rightarrow V')$ von Transferprozessen aus dem Schwingungszustand V in alle Zustände V' .

Die oberste Kurve entspricht der rein statistischen Rate, die zweite zeigt den Einfluß von $\lambda_0 = 7.5$, die nächste die Hinzunahme von $\lambda_1 = 3.2$ und die unterste enthält $C = 0.020$.

Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen wurden bereits in den Abbildungen 3.14 bis 3.20 dargestellt.

Alle freien Parameter wurden solange variiert, bis die Summe der quadratischen prozentualen Abweichungen von den experimentellen Daten (vgl. Tab. 3.1 und Daten bei Argondrücken von 5 mbar aus Spektren wie in den Abbildungen 3.3 bis 3.5) minimal war. Jeder Datenpunkt wurde mit dem Kehrwert seines relativen Fehlers gewichtet.

3.4 Diskussion der Ergebnisse des Ratengleichungsmodelles

3.4.1 Absorption der Infrarotstrahlung

Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Benzolmoleküls ist, daß es unter stoßfreien Bedingungen trotz hoher IR-Leistung nur sehr wenige Quanten absorbieren kann. Es gibt vergleichbar große Moleküle, die bei ähnlichen Energiedichten bereits dissoziieren /35-37/. Erst Stöße (hier mit Argon-Atomen) sorgen durch Rotationsrelaxation für zunehmende, aber immer noch mäßige Anregung höherer Schwingungszustände.

In Experimenten mit reinem Benzol bei einem Druck von 80 μ bar ist der Bruchteil der angeregten Moleküle zu klein um ihn mit der LIF-Technik exakt erfassen zu können. Nur etwa 2.5% der Moleküle absorbieren ein einzelnes IR-Quant. Anzeichen für ausgeprägte Multiphotonenanregung waren bei 3.6 J/cm² nicht zu beobachten (vgl. Abb. 3.2).

Auch bei 10-mal höherer Energiedichte, die durch Fokussieren erreicht wurde, bleibt die Entleerung des Grundzustandes unverändert, lediglich Zustände mit $V_{18} = 1$ verlieren etwas an Besetzung. Dies deutet darauf hin, daß Moleküle, die bereits ein IR-Quant absorbiert haben, bei wachsender Intensität mit einer etwas größeren Wahrscheinlichkeit noch ein weiteres absorbieren können.

Abbildung 3.21 enthält ein weiteres Indiz dafür, daß die Anregbarkeit aller Zustände variiert.

Der Prozentsatz der absorbierenden Rotationszustände ist in allen Zuständen mit Ausnahme des Grundzustandes ein freier Parameter. Die Werte für 16_1 , 6_1 und 18_1 wurden individuell an die Meßergebnisse angepaßt. Dabei zeigen 6_1 und 18_1 bessere und 16_1 schlechtere Anregbarkeit.

Diese Unterschiede hängen wahrscheinlich mit den jeweiligen IR-Spektren der "heißen Banden" zusammen. Jeder Schwingungszustand sollte eine IR-Absorptionsbande besitzen, die der des Grundzustandes ähnelt. Anharmonizitäten verschieben allerdings die Bandenmaxima. Je näher das Q-Zweig-Zentrum an der Frequenz des anregenden Lasers liegt, desto höher wird der Bruchteil der absorbierenden Rotationszustände.

Wenn man, wie in Kapitel 2 erwähnt, die "heiße Bande" von ν_{16} mit der Struktur 3.25 cm^{-1} links vom Bandenmaximum verbindet [11] und annimmt, daß deren Absorptionsspektrum mit dem des Grundzustandes übereinstimmt, dann erhält man rechnerisch für die benutzte Laserwellenlänge einen Bruchteil von 1.5% absorbierender Rotationszustände. Dies stimmt im Rahmen der Vereinfachungen sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert von 1.7% überein.

Im Gegensatz zur Mode ν_{16} , die keinen Drehimpuls um die Figurenachse des Benzolmoleküls erzeugt und keine zusätzlichen Coriolis-Energiet Terme verursacht, besitzt die Normalkoordinate ν_6 ihrerseits eine Corioliskonstante, mit möglichen Auswirkungen auf die Kontur der "heißen Bande". Die höhere Absorption des 6_1 -Zustandes läßt sich nicht allein durch anharmonische Verschiebung erklären, wohl aber in Verbindung mit einer durch Corioliseinflüsse veränderten (schmaleren) Form ihrer Q-Zweigstruktur.

Die ebenfalls erhöhte Absorption aus dem laserbesetzten Zustand 18_1 in den Zustand 18_2 ist eher mit direkter Resonanz in der Zweistufenabsorption in Verbindung zu bringen, die durch Gleichung (3.5) für das Raten-gleichungsmodell nicht zugelassen wird. Dafür spricht auch ein Ergebnis, das bei Anregung des Benzols mit der kurzwelligeren IR-Laserlinie P28 erhalten wurde. In diesem Fall ist die gemessene Besetzung des Zu-

standes 18_2 unter sonst gleichen Bedingungen deutlich geringer. Es ist anzunehmen, daß solche Resonanzen durch die Anharmonizität von ν_{18} verloren gingen.

Der Absorptionsquerschnitt aller anderen Schwingungszustände nimmt aufgrund der linearen Anpassung an die Meßergebnisse mit wachsender Energie ab (vgl. Abb. 3.21). Dieses Ergebnis paßt in die Vorstellung anharmonischer Verschiebungen, die mit wachsender Energie ausgeprägter werden sollten.

3.4.2 Transfer von Schwingungsenergie

Der Formalismus der Informationstheorie zur Untersuchung der Austauschprozesse von Schwingungsenergie hat mehrere Vorteile. Er gibt eine Methode an, alle individuellen Umverteilungsraten in vernünftiger Weise abzuschätzen.

Der Ansatz enthält zuerst nur rein statistische Überlegungen, zur Beschränkung des Energieflusses. Dies scheint die beste Annahme, wenn keinerlei andere Informationen zur Verfügung stehen. Die experimentellen Daten liefern schließlich zusätzliche Aussagen, um den Transferprozeß zu spezifizieren. Die anpaßbaren Parameter λ_0 , λ_1 , C und die höhere Rate für $18_1 \rightarrow 1_1$ -Prozesse beschreiben diese Entwicklung.

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über einige repräsentative Ratenkonstanten. Diese folgen sämtlich aus den Modellrechnungen und beruhen nicht auf direkten Messungen.

Am empfindlichsten reagieren die Rechnungen auf Zustände, die ν_{18} -Quanten enthalten. Die ersten drei Raten in Tabelle 3.2 sind sehr klein und hängen kaum von den experimentellen Daten ab. Sie wurden angegeben, um die Vorhersagen des Modelles zu verdeutlichen. Sehr stark an die Messungen geknüpft ist dagegen die Rate für die Summe aller Transferprozesse aus 18_1 , die sich auch am besten mit anderen Experimenten vergleichen läßt.

Die zustandsspezifischen optischen Methoden wie LIF liefern die Änderungen in den Besetzungszahlen der Zustände. Es ist jedoch nicht ganz einfach, daraus den Energieaustausch verschiedenen Kanälen zuzuordnen.

Zustand U	Zustand U'	$k(U \rightarrow U') / \text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	Entartung
16 ₁	0 ₀	$9.9 \cdot 10^{-16}$	-399	1
6 ₁	16 ₁	$3.0 \cdot 10^{-14}$	-209	2
6 ₁	0 ₀	$4.5 \cdot 10^{-17}$	-608	1
18 ₁	6 ₁ 16 ₁	$6.3 \cdot 10^{-13}$	-30	4
18 ₁	1 ₁	$2.7 \cdot 10^{-13}$	-44	1
18 ₂	6 ₁ 16 ₁ 18 ₁	$3.8 \cdot 10^{-13}$	-30	8
18 ₂	1 ₁ 18 ₁	$1.6 \cdot 10^{-13}$	-44	2
18 ₁	alle U'	$2.1 \cdot 10^{-12}$		
18 ₂	alle U'	$7.9 \cdot 10^{-12}$		

Tabelle 3.2: Ratenkonstanten für Energieumverteilung zwischen Schwingungszuständen im elektronischen Grundzustand S_0 von Benzol

Die Informationstheorie beschreibt eine mögliche Vorgehensweise.

Manche LIF-Daten erlauben trotzdem einzelne Schwingungsrelaxationsprozesse unabhängig abzuschätzen. Ein Beispiel dafür ist gerade der Transfer $18_1 \rightarrow 1_1$. Hier lassen sich die Aussagen der Informationstheorie und die Einträge in Tabelle 3.2 unmittelbar überprüfen.

Der CO_2 -Laserpuls erzeugt eine hohe Besetzung des Zustandes 18_1 . Stoßprozesse verteilen den Überschuß an Schwingungsenergie auf die anderen Zustände des Moleküls. Das 1_1 -Niveau ist einer davon.

Aus den Abbildungen 3.16 und 3.18 läßt sich ein Überbesetzungsverhältnis $(N(1_1)/N_0(1_1) - 1)/(N(18_1)/N_0(18_1) - 1)$ in Abhängigkeit vom Druck ermitteln, das in Abbildung 3.26 dargestellt ist.

Man kann daraus zwei Relaxationsratenkonstanten gewinnen.

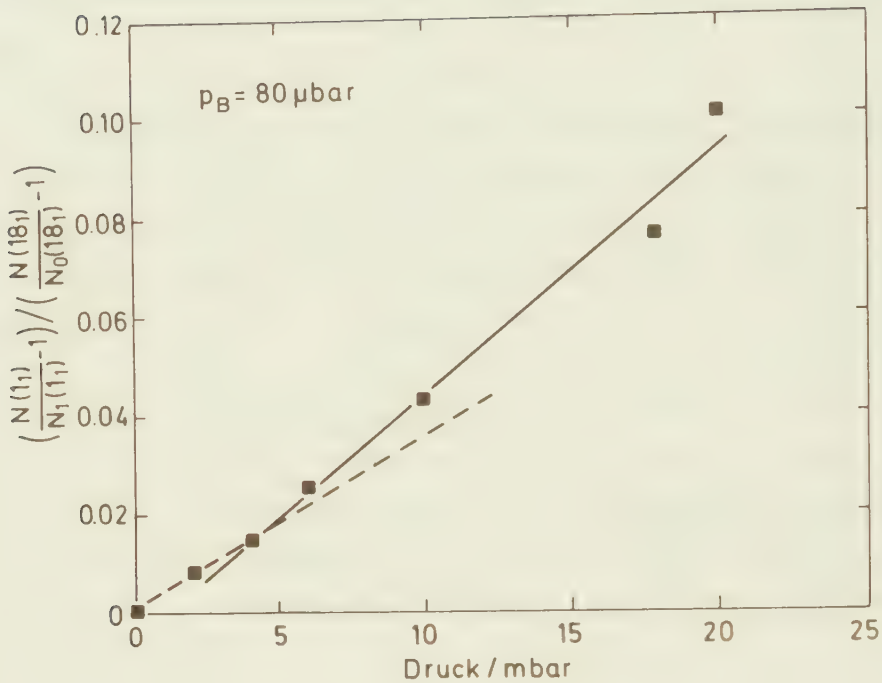


Abb. 3.26: Relatives Besetzungsverhältnis der Zustände 1_1 und 18_1 in S_0 als Funktion des Druckes (Benzol + Argon)

Für kleine Drücke unterhalb von 4 mbar erhält man $8.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, darüber findet man einen Wert von $1.3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Beide Raten beschreiben nicht nur den direkten Austausch zwischen den Zuständen 18_1 und 1_1 , sondern schließen alle möglichen Kanäle, etwa über die benachbarten Zustände 12_1 , $6_1 16_1$ und 5_1 , mit ein.

Obige Ratenkonstanten sind ungefähr 5-mal größer als diejenigen, welche die Informationstheorie in Tabelle 3.2 für den direkten Prozeß liefert. Tatsächlich sind jedoch beide Ergebnisse konsistent, da das Beispiel die Summe aller Raten über viele Relaxationskanäle angibt.

Summiert man alle informationstheoretischen Raten für zwei oder weniger Schritte, was für kleine Drücke angemessen ist, dann ergibt sich ein Wert nahe bei $8.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Bei noch höheren Drücken werden zunehmend auch drei- und mehrstufige Prozesse wahrscheinlich. Dadurch steigt die Rate auf $1.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem oben hergeleiteten Wert.

In der Literatur findet man weitere Meßergebnisse zu Transferprozessen von Schwingungsenergie unter vergleichbaren Voraussetzungen /29/. Dort werden für Benzol/Benzol-Stöße Ratenkonstanten angegeben, welche die in dieser Arbeit ermittelten Werte, die zum Teil weniger als 1% der gaskinetischen Raten betragen, um das 7-fache übersteigen.

Ein Grund dafür ist möglicherweise in der atomaren Natur des Stoßpartners Argon zu suchen.

Die Raten stoßinduzierter schneller Energieumverteilung werden zuweilen mit der Größe des anziehenden Potentials beider Stoßpartner in Verbindung gebracht /38/. Für Stöße von elektronisch angeregtem Benzol mit Argon ergeben sich 30 - 120 mal höhere Werte als für den elektronischen Grundzustand und damit fast gaskinetische Raten. Das legt die Vermutung nahe, daß das anziehende Potential zwischen Benzol und Argon stark vom elektronischen Zustand bestimmt wird.

Aus den gemessenen hohen Raten für Schwingungsrelaxation im elektronisch angeregtem S_1 -Zustand von Benzol und verwandten Molekülen wird oft der Schluß gezogen, daß dies auf die aromatische Struktur dieser Stoffe zurückzuführen sei /39/. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Raten jedoch viel stärker von den elektronischen Anregungszuständen abhängen.

Der Einfluß des Energieabstandes der wechselwirkenden Zustände beim Energieaustausch, vertreten durch λ_1 , ist mit anderen Theorien konsistent /40-43/. Der hohe Wert deutet auf einen kurzlebigen Stoßkomplex hin. (Schwach gebundene Zustände von Benzol und Helium existieren zum Beispiel bei sehr niederen Temperaturen /44/.) Für Relaxation anderer Moleküle (CH_3Cl , CH_3F , CH_4) ohne Fremdgas wurde ein kleinerer Wert (2.6 ± 0.5), als für das strukturlose Argonatom gefunden.

Bei den Schwingungsrelaxationsraten verschiedenster Moleküle läßt sich ein Zusammenhang mit der Energie der niedrigsten Normalschwingung feststellen /45/. Der "Flaschenhals" der Energieumverteilung ist wahrscheinlich die Desaktivierung des tiefsten Vibrationszustandes eines Moleküls. Wenn der negative Logarithmus der Übergangswahrscheinlichkeit bei Relaxation ohne Fremdgas über dieser Energie aufgetragen wird, ergibt sich in guter Näherung eine Gerade. Moleküle ohne Wasserstoffatome lie-

fern eine etwas größere Steigung als solche mit Wasserstoffatomen /41/. Der hier ermittelte λ_1 -Wert von 3.2 für Schwingungsrelaxation von Benzol mit dem atomaren Argon entspricht ziemlich genau der Relaxation wasserstofffreier Moleküle.

3.4.3 Vorschlag zur Verbesserung des Ratengleichungsmodelles für die Schwingungsrelaxation

Es ist mit Sicherheit möglich, obiges Modell durch die Einbeziehung des Austausches von Schwingungsquantenzahlen pro Stoß zu verbessern. Dafür sprechen in erster Linie zwei Tatsachen.

Zuerst war es erforderlich, die Rate für den Prozess $18_1 \rightarrow 1_1$, der die kleinsten Quantenänderungen verlangt, um den Faktor 2 zu vergrößern. Schließlich mußte der Parameter C (vgl. Gl. (3.18)) die Raten für Zustände hoher Energie verringern, wo für quasi-resonante Prozesse, die durch λ_1 favorisiert werden, oft viele Quantensprünge nötig sind.

Trotz dieser Konstanten C sagt das Modell für höherenergetische Niveaus immer noch zu schnelle Raten voraus (vgl. Abb. 3.19 und 3.20), wenn auch einige dieser Phänomene mit Interferenzen nicht identifizierter Zustände zusammenhängen könnten (Abbildung 3.15 ist vielleicht ein solches Beispiel). In keinem Fall sollten die beiden Korrekturen nötig sein, wenn nur Argumente des Energieabstandes zweier wechselwirkender Zustände von Bedeutung sind.

Ein dritter Term im Exponenten der Gleichung (3.11) von der Form $-\lambda_2 \cdot |\Delta V|$ könnte das gegenwärtige informationstheoretische Verfahren geeignet modifizieren. $|\Delta V|$ ist die Gesamtänderung der Schwingungsquantenzahlen. Dadurch würde der Energieaustausch auf kleine Quantenänderungen beschränkt. Die Theorien zur Beschreibung der Energieumverteilung unterstützen diesen Ansatz /40, 44-46/.

4. Zweistufenionisationsspektroskopie von Benzol

Die Zweistufenionisation ist der einfachste und zugleich effektivste Mehrphotonenionisationsprozeß /47-49/. Dabei führt die Absorption des ersten Photons in ein reelles elektronisches Niveau, aus dem in einem einzigen weiteren Schritt ionisiert wird. Da keine virtuellen Zwischenzustände auftreten, sollten hohe Ionenausbeuten zu erwarten sein.

Unter diesen Voraussetzungen läßt sich der Prozeß der Zweistufenionisation in elementarer Weise studieren. Von Interesse sind Mechanismus, Wellenlängenabhängigkeit und Querschnitt des ionisierenden Schrittes. Des weiteren von Bedeutung sind Aussagen über die Struktur des Ions und die Bindungseigenschaften des abgetrennten Elektrons. Nicht zuletzt soll geklärt werden, welche Unterschiede zwischen Zweistufenionisationsspektren und Fluoreszenz-Anregungsspektren bestehen.

In diesem Kapitel wird die Zweistufenionisation von Benzol für Wellenlängen um 260 nm untersucht.

Die Bindungsenergie des "äußersten" e_{1g} -Elektrons beträgt -9.241 eV. Der erste elektronisch angeregte Zustand liegt bei einer Energie von 4.722 eV (38086 cm^{-1}) (vgl. Kap. 2 Abschn. 2.5.1) und damit etwas über dem halben Ionisationspotential. Bei intensiver Anregung mit UV-Laserphotonen, die ein Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes besetzen, werden Moleküle noch vor ihrer Relaxation (z. B. Fluoreszenz) ionisiert.

4.1 Ratengleichungen der Zweistufenionisation und Näherungslösungen

Für den Prozeß der Zweistufenionisation lassen sich folgende Ratengleichungen aufstellen.

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_0}{dt} &= -\sigma_{\text{ex}}^r \cdot (I(t)/h\nu) \cdot (N_0 - N_1) \\
 \frac{dN_1}{dt} &= \sigma_{\text{ex}}^r \cdot (I(t)/h\nu) \cdot (N_0 - N_1) - (K_r + K_{\text{nr}}) \cdot N_1 - \sigma_{\text{Ion}} \cdot (I(t)/h\nu) \cdot N_1 \\
 \frac{dN_2}{dt} &= \sigma_{\text{Ion}} \cdot (I(t)/h\nu) \cdot N_1
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

- N_0 : Dichte der Benzolmoleküle im Anregungsvolumen im Ausgangsschwingungszustand V' des elektronischen Grundzustandes.
 N_1 : Dichte der nach S_1 angeregten Moleküle
 N_2 : Dichte der Ionen
 $\sigma_{\text{ex}}^{\text{r}}$: Realer Absorptionsquerschnitt $S_0(V') \rightarrow S_1(V')$
 σ_{Ion} : Ionisationsquerschnitt aus $S_1(V')$
 k_r : Strahlende Rate aus $S_1(V')$
 k_{nr} : Nicht-strahlende Rate aus $S_1(V')$
 $I(t)$: Zeitliches Intensitätsprofil des UV-Lasers
 $h\nu$: Energie eines Photons

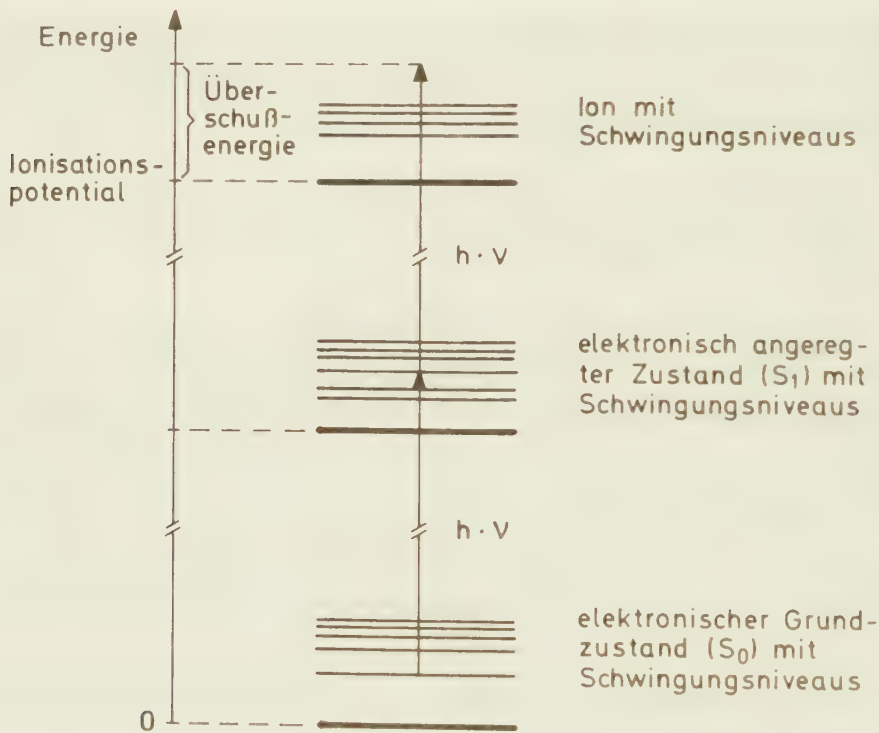


Abb. 4.1: Modell der Zweistufenionisation mit Photonen gleicher Energie

Die geschlossene Lösung von Gleichung (4.1) ist nicht möglich. Jedoch zeigen Vergleiche mit numerisch ausgerechneten Lösungen zu verschiedenen Intensitätsprofilen (vgl. Kap. 3. Gl. (3.16)), daß die Formeln

$$Z_{F1} = c_1 \cdot \sigma_{ex}^{ph} \cdot E \cdot N \cdot F/L \quad (4.2)$$

$$Z_{Ion} = c_2 \cdot \sigma_{ex}^{ph} \cdot \sigma_{Ion} \cdot E^2 \cdot N \cdot F/L \quad (4.3)$$

Näherungen darstellen, wenn keiner der beiden Anregungsschritte gesättigt wird, d. h. wenn nur ein kleiner Bruchteil der Teilchen des elektronischen Grundzustandes nach S_1 angeregt und nur wenige davon ionisiert werden. Dabei bedeuten Z_{F1} und Z_{Ion} die Zahl der erzeugten Fluoreszenzphotonen und der Ionen, E die Gesamtenergie des anregenden Lichtes und F und L die Fläche und Länge des bestrahlten Volumens; σ_{ex}^{ph} ist der phänomenologische Absorptionsquerschnitt $S_0(V'') \rightarrow S_1(V')$. N ist die Gasdichte; c_1 und c_2 sind normierende Konstanten.

Um Sättigungseffekte auszuschließen, muß der Quotient aus der Energie $h\nu$ des anregenden Photons und der Energiedichte E/F viel kleiner als die beiden Querschnitte σ_{ex}^r und σ_{Ion} sein.

Da die Fluoreszenz nur relativ gemessen wird, ist die genaue Kenntnis von c_1 nicht von Bedeutung. Zur Bestimmung von σ_{Ion} wird aber der exakte Wert von c_2 benötigt. Er läßt sich bei bekannter Lebensdauer des S_1 -Schwingungszustandes und Pulsdauer des Lasers numerisch aus den Raten-gleichungen (4.1) berechnen.

4.2 Bestimmung des Ionisationsquerschnittes bei Anregung der Bande $6_0^1 16_1^1$ des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges von Benzol

Die Bande $6_0^1 16_1^1$ ist für die direkte Querschnittsmessung am geeignetsten. Ihre Anregungswellenlänge von 260.08 nm liegt im sehr effektiven Verdopplungsbereich der KDP-Kristalle, die Intensität des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges (vgl. Tab. 2.11) ist dort am höchsten und das Bandenmaximum sehr ausgeprägt. Der phänomenologische Absorptionsquerschnitt σ_{ex}^{ph} beträgt für die benutzten Photonen $1.3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

4.2.1 Beschreibung des Versuchsaufbaues

Der Versuchsaufbau zur Messung des Ionisationsquerschnittes ist in Abbildung 4.2 dargestellt und sehr ähnlich dem in Kapitel 3 zur Bestimmung der LIF-Spektren von infrarotlaserangeregtem Benzol.

Für Messungen mit variabler UV-Energie befindet sich im Strahlweg vor der Ionisationskammer zusätzlich eine Absorptionszelle, in die Benzol von Drücken zwischen 0 und 100 mbar eingelassen werden kann, um die Laserintensität durch Absorption kontinuierlich abzuschwächen.

An beide Elektroden kann eine Spannung von 0 - 100 V angelegt werden. Im nahezu homogenen Feld zwischen den Platten, das durch den Käfig begrenzt wird, trennen sich Elektronen und Ionen und induzieren Ströme, die integriert werden. Die Integration erfolgt über die gesamte Dauer der Ladungsträgebewegung.

Ein Prinzipschaltbild der Sammelektronik ist in Abbildung 4.3 wiedergegeben.

Der Kondensator C_1 (100 nF) dient zusammen mit dem Ladewiderstand R_1 (100 k Ω) als Energiespeicher für den gepulsten Betrieb. Die Widerstände R_2 und R_3 machen das Abschirmpotential symmetrisch zu den Elektroden.

Als Kapazität des Integrators, der über eine variable Tor- und Speicherzeit verfügt, wird ein 1 nF Styroflexkondensator von sehr hoher Güte (> 500) benutzt.

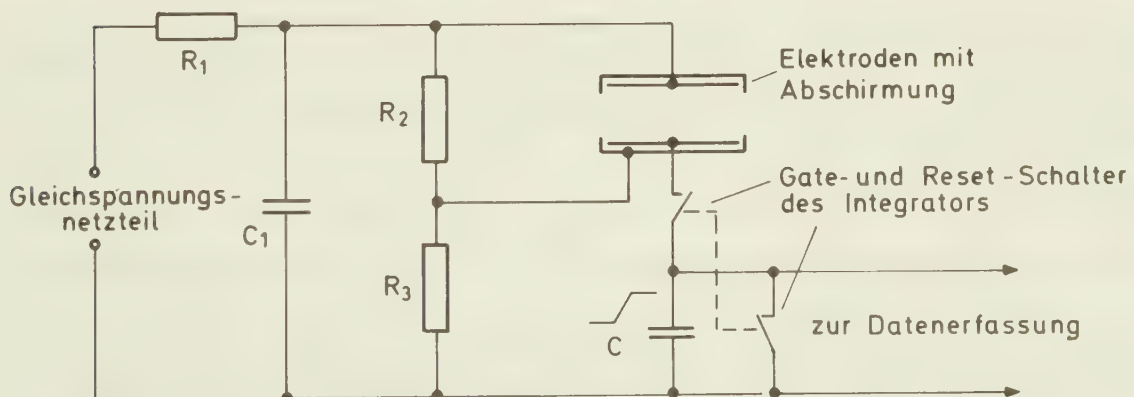


Abb. 4.3 Prinzipschaltbild der Ladungsträgersammel-elektronik

Die erhaltene Aufladung des Kondensators U_L ist vom Ort der Entstehung der Ladungsträgerpaare zwischen den Elektroden unabhängig und nur eine

Funktion der integrierenden Kapazität C und der Zahl der Ladungsträgerpaare $Z_p^0/50/$.

Es gilt:

$$U_L = Z_p^0 \cdot e/C \quad (4.4)$$

e ist die Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19}$ As)

4.2.2 Verlauf des gemessenen Fluoreszenzsignals und des Ionensignals in Abhängigkeit vom Gasdruck und der UV-Laserenergie

Kreise und Punkte in den Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen den gemessenen Verlauf der Fluoreszenz- und Ionensignale in Abhängigkeit vom Gasdruck bei fester UV-Energie und in Abhängigkeit von der UV-Energie bei konstantem Druck in Bereichen von 0 - 100 μ bar und 0 - 50 μ J. Die durchgezogenen Kurven sind Ergebnisse von Modellrechnungen, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

Die Fluoreszenz zeigt dabei das in Gleichung (4.2) beschriebene lineare Verhalten. Dies gilt sehr exakt für das Druckverhalten und mit kleinen Abweichungen auch für die UV-Energie, wo bereits beginnende Sättigung zu erkennen ist. Darauf wird später eingegangen.

Sehr unerwartet verläuft dagegen der Graph des Ionensignals in beiden Fällen, weder linear, wie gefordert, als Funktion des Druckes, noch quadratisch in Abhängigkeit von der Energie (vgl. Gl. (4.3)).

Dieses Verhalten ist mit Rücksicht auf das Ergebnis der Fluoreszenzmessung nicht auf Effekte zurückzuführen, die mit dem Anregungsprozeß in Zusammenhang stehen. Man muß vielmehr schließen, daß nicht die erzeugte Zahl von Ionen nachgewiesen werden konnte, und geladene Teilchen im Verlauf der Integration verloren gingen. Da aber mit Sicherheit ein Entweichen der Teilchen aus dem Feld als Begründung ausscheidet und die Integrationszeit in allen Fällen lang genug war, um sämtliche Ströme zu erfassen, bleibt als einzige Erklärung, daß diese Verluste durch Rekombination, d. h. durch Ladungsträgerneutralisation verursacht wurden. Das hat zur Folge, daß die Einbußen umso höher

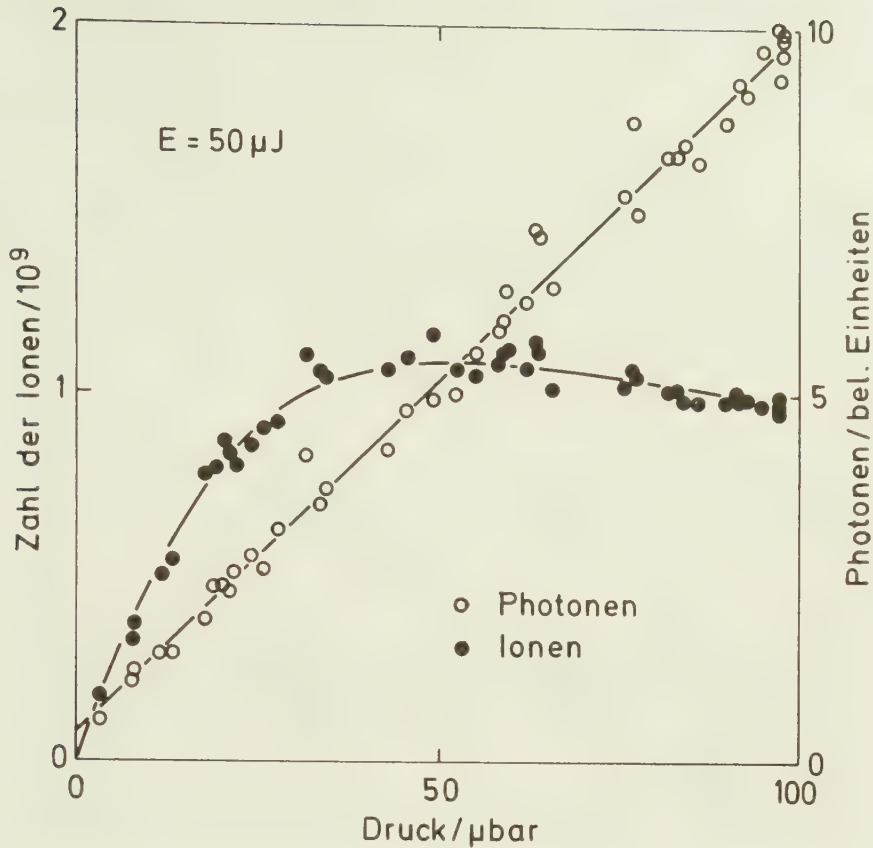


Abb. 4.4 Verlauf der gemessenen Fluoreszenz- und Ionen-Signale als Funktion des Gasdruckes und Ergebnisse aus Modellrechnungen (durchgezogene Linien, s. Text)

werden, je größer die primär erzeugte Ladungsträgerdichte ist, und je länger die Teilchenwanderung zu den Elektroden dauert. Das qualitative Verhalten der erfaßten Ionenzahl spiegelt in der Tat dieses Verhalten wieder. Ähnliche Effekte bei hohen Drücken und Laserenergiedichten werden in der Literatur berichtet /56/.

Leider ist dieses Phänomen im Hinblick auf die Bestimmung von σ_{Ion} nicht tolerierbar, da hierfür die Kenntnis der primär erzeugten Ladungsträger von Bedeutung ist.

Die Möglichkeit, mit nur so kleinen Ladungsträgerdichten zu arbeiten, bei denen Rekombination hätte vernachlässigt werden können, ließ die

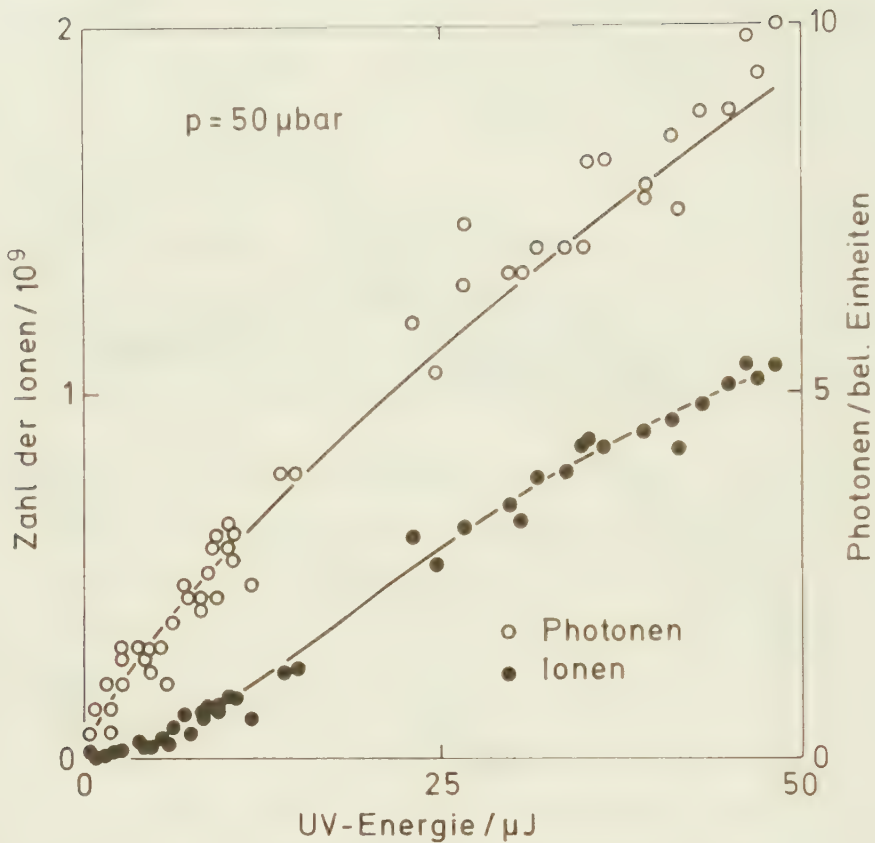


Abb. 4.5 Verlauf der gemessenen Fluoreszenz- und Ionen-Signale als Funktion der UV-Energie und Ergebnisse aus Modellrechnungen (durchgezogene Linien, s. Text)

benutzte Elektronik nicht zu, die nur Ströme ab 10 nA zuverlässig integrieren konnte.

Deshalb wurde ein anderer Weg beschritten. Das angestrebte Ziel war ein Modell, das es erlaubt, sowohl den Prozeß der Ladungsträgertrennung im Feld zwischen den Platten als auch den Vorgang der Rekombination analytisch zu beschreiben, damit bei jeder gemessenen Signalgröße mit erforderlicher Genauigkeit auf die primär vom Laser erzeugte Ionenladung zurückgerechnet werden kann.

4.2.3 Herleitung einer Gleichung zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen primär erzeugter und integrierter Ionenladung

4.2.3.1 Aufstellen und Lösen der Differentialgleichung

Eine anschauliche Darstellung der Verhältnisse zwischen den Elektroden unmittelbar nach Erzeugung der Ladungsträger zeigt Abbildung 4.6.

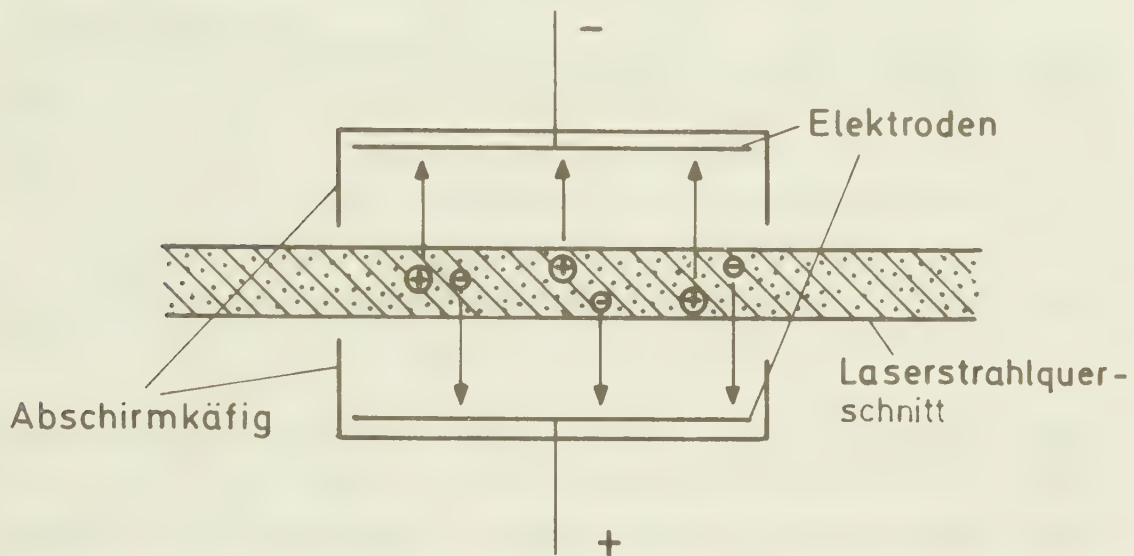


Abb. 4.6: Ladungsträgererzeugung im Laserstrahlquerschnitt zwischen den Elektroden

Die primäre Ladungsträgererzeugung durch das UV-Licht erfolgt in einer schmalen Zone (Zylinder) vom Laserstrahlquerschnitt zwischen den Elektroden:

Von dort werden die Elektronen und Ionen durch die Feldkräfte innerhalb der Abschirmung in entgegengesetzter Richtung zu den Elektroden gezogen. Das Rekombinationsgebiet schrumpft dabei in dem Maße, wie beide Ladungswolken gegeneinander verschoben werden (vgl. Abb. 4.7).

Läßt man Raumladungseffekte außer Acht und nimmt als Näherung eine homogene Ladungsverteilung in beiden Ladungswolken an, dann genügt die Zahl der Ladungsträgerpaare Z_p im Rekombinationsgebiet folgender einfachen Differentialgleichung:

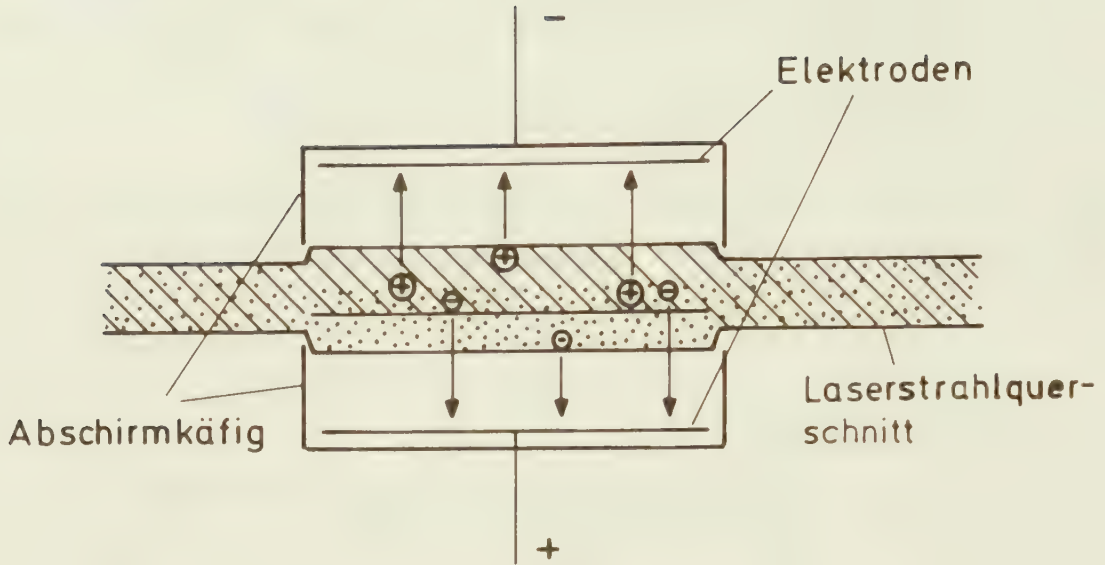


Abb. 4.7: Ladungsträgertrennung im homogenen elektrischen Feld zwischen den Elektroden

$$\frac{dZ_p}{dt} = -k_{ex} \cdot Z_p - k_{rek} \cdot Z_p^2 \quad (4.5)$$

Der erste Term beschreibt die Extraktion der Ladungsträger aus dem Erzeugungsgebiet mit Rate k_{ex} ; der zweite Term erklärt die Verluste durch Rekombination, die durch die Rate k_{rek} bestimmt werden.

Die Gleichung (4.5) ist elementar lösbar und führt auf den Ausdruck

$$Z_p(t) = \frac{k_{ex} \cdot Z_p^0 \cdot \exp(-k_{ex} \cdot t)}{k_{ex} + k_{rek} \cdot Z_p^0 \cdot (1 - \exp(-k_{ex} \cdot t))} \quad (4.6)$$

Z_p^0 ist die ursprünglich durch den Laser auf Länge des Feldes gebildete Zahl der Ladungsträgerpaare.

Alle Ladungsträger, die der Rekombination entgehen, gelangen an die Anode und werden durch die Integration erfaßt. Die registrierte Ladungsträgerzahl Z_{reg} ist durch

$$Z_{reg} = \int_0^{\infty} k_{ex} \cdot Z_p(t) \cdot dt \quad (4.7)$$

gegeben.

Die Auswertung dieses Integrals zusammen mit (4.6) liefert:

$$Z_{\text{reg}} = k_{\text{ex}}/k_{\text{rek}} \cdot \ln(1 + k_{\text{rek}}/k_{\text{ex}} \cdot Z_{\text{p}}^0) \quad (4.8)$$

Gleichung (4.8) konvergiert wie erforderlich gegen Z_{p}^0 im Grenzfall kleiner Werte Z_{p}^0 .

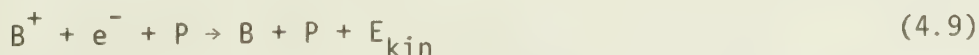
4.2.3.2 Untersuchung der Druckabhängigkeit der Raten k_{ex} und k_{rek}

Stöße mit Neutralgasmolekülen beeinflussen die Beweglichkeit der Ladungsträger zwischen den Elektroden. Zu vorgegebener Feldstärke wird bei höherem Druck die Zeit länger, die zur vollständigen Trennung der Elektronen und Ionen und zur Beendigung der Rekombinationsprozesse nötig ist. In obigem Modell nimmt dadurch die Extraktionsrate k_{ex} umso stärker ab, je öfter die geladenen Teilchen durch Stöße gebremst werden, d.h. je höher der Gasdruck wird.

Eine einfache Methode zu kürzeren Signalanstiegszeiten zu gelangen, besteht darin, die Feldstärke durch Vergrößern der Elektrodenspannung zu erhöhen. Jedoch sind bereits ab Potentialen von mehr als 18.5 V (vorausgesetzt die geladenen Teilchen entstehen genau in der Mitte zwischen den Elektroden, sonst noch früher) die beschleunigten Teilchen selbst in der Lage, gestoßene neutrale Moleküle zu ionisieren.

Verringerte Rekombination und Teilchenvervielfachung sind aber prinzipiell nicht zu unterscheiden, wie aus den Abbildungen 4.8 und 4.9 hervorgeht, in denen ein sehr unlinearer Zusammenhang zwischen gemessener Ladung und Elektrodenspannung (vgl. Abb. 4.8) bzw. Feld/Druck-Quotienten (vgl. Abb. 4.9) erkennbar ist. Deswegen scheidet diese Möglichkeit zur Herabsetzung der Rekombination zumindest für quantitative Zwecke aus.

Im vorliegenden Fall ist von einer stoßinduzierten nicht-strahlenden Rekombination eines Elektrons und eines Ions auszugehen. Dies wird im strengen Sinn durch ein Schema



beschrieben.

Der dritte Stoßpartner P ist erforderlich, damit sowohl Impuls- und Energiesatz erfüllt werden können. Jedoch gilt diese Einschränkung zunehmend weniger strikt, wenn Teilchen sehr unterschiedlicher Masse rekombinieren oder das Ion eine sehr hohe Dichte interner Freiheitsgrade aufweist. Beides ist hier der Fall. Daher können auch 2-Teilchenstöße effektiv zur Rekombination beitragen.

Aus Dichtegründen kann man davon ausgehen, daß es sich im Falle des dritten Teilchens stets um ein neutrales Molekül handelt. Folglich sollte k_{rek} mit steigendem Druck zunehmen, jedoch weniger als proportional, wie für reine 3-Teilchenstöße zu erwarten.

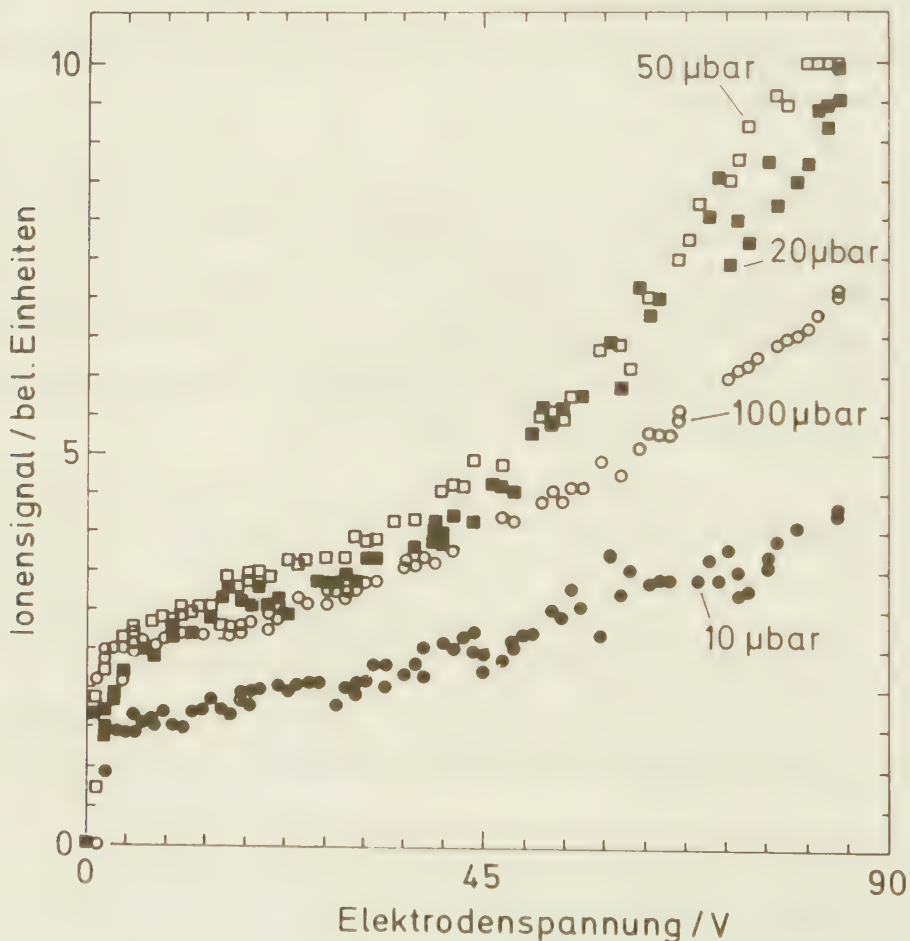


Abb. 4.8: Verlauf der nachgewiesenen Ladungsträger als Funktion der Elektrodenspannung

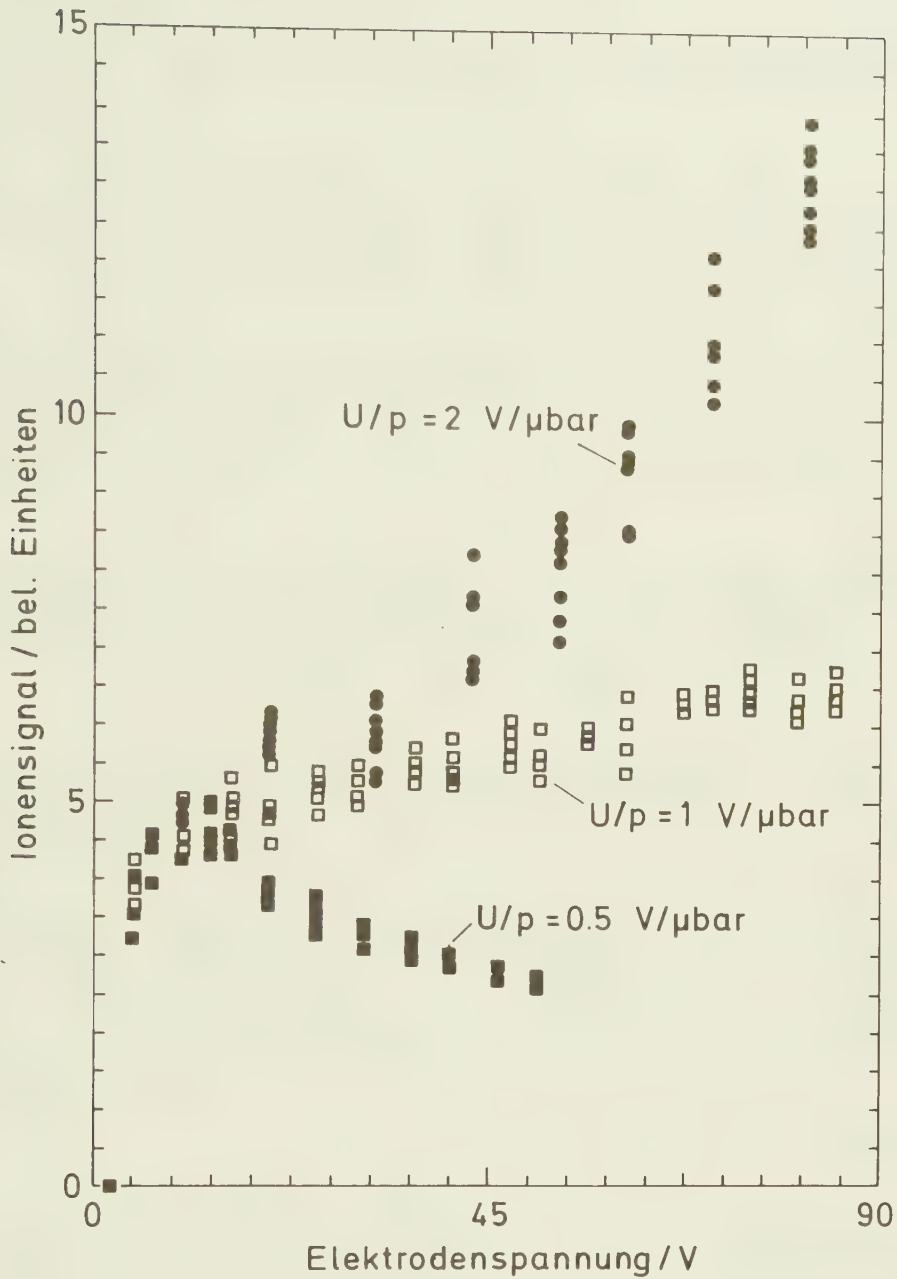


Abb. 4.9: Verlauf der nachgewiesenen Ladungsträger als Funktion der Elektrodenspannung bei konstanten Verhältnis U/p (auf gleichen Druck normiert)

4.2.3.3 Anpassung der abgeleiteten Gleichung an die Meßergebnisse

Falls Z_{Ion} aus Gleichung (4.3) für Z_p^0 in Gleichung (4.8) substituiert wird, erhält man eine Funktion des Druckes bei fester Energie von der Form

$$Z_{\text{reg}} = a_1/p^n \cdot \ln(1 + a_2 \cdot p^{n+1}) \quad (4.10)$$

mit Konstanten a_1 und a_2 und $n > 0$.

n ist ein variabler Parameter, der in einfacher Form die Druckabhängigkeit von $k_{\text{ex}}/k_{\text{rek}}$ beschreibt. a_1 und a_2 sind abhängig von k_{ex} und k_{rek} bzw. k_{ex} , k_{rek} , $\sigma_{\text{ex}}^{\text{ph}}$, σ_{Ion} , E , L und F .

Die durchgezogene Linie in Abbildung 4.5 zeigt, daß dieser Ausdruck in der Tat den Verlauf des gemessenen Ionensignales als Funktion des Druckes wiedergibt.

Ein Anpassungsverfahren nach kleinsten Fehlerquadraten, das mit einem Computer durchgeführt wurde, ergibt die beste Übereinstimmung für den Wert $n = 1$. Andere Werte von n ($n \leq 0.8$ oder $n \geq 1.2$) führen bereits zu deutlich abweichenden Kurven.

Gleichung (4.9) reproduziert das gemessene Signalverhalten in Bereichen von wenigen μbar bis zu 100 μbar und darüberhinaus. Das Verhältnis von $k_{\text{rek}}/k_{\text{ex}}$ wächst demnach linear mit dem Druck. Wenn man davon ausgeht, und dafür spricht auch das beobachtete Anstiegsverhalten des Ladungsträgerstroms, daß die Ladungsbewegung im angegebenen Druckbereich nicht druckunabhängig ist, dann macht diese Beziehung deutlich, daß im Rahmen des angeführten Modelles 2-Teilchenstöße als Beiträge zur Rekombination von ziemlicher Bedeutung sind.

Die Gleichung (4.8) ist ebenso geeignet, die Energieabhängigkeit des Ionensignals bei konstantem Druck zu beschreiben. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß das Verhalten des Fluoreszenzsignals in Abbildung 4.4 aufgrund der schon merklichen Sättigung nicht mehr ausreichend durch Gleichung (4.2) beschrieben wird.

Der Geltungsbereich der Gleichungen (4.2) und (4.3) läßt sich aber erweitern, wenn man die Konstanten c_1 und c_2 durch energieabhängige Vorfaktoren $c_1(E)$ und $c_2(E)$ ersetzt.

$$Z_{\text{FI}} = c_1(E) \cdot \sigma_{\text{ex}}^{\text{ph}} \cdot E \cdot N \cdot L/F \quad (4.11)$$

$$Z_{\text{Ion}} = c_2(E) \cdot \sigma_{\text{ex}}^{\text{ph}} \cdot \sigma_{\text{Ion}} \cdot E^2 \cdot N \cdot L/F \quad (4.12)$$

Diese Funktionen beschreiben nun auch das Verhalten der teilweise gesättigten Anregung.

Zunächst ist klar, daß Sättigungseffekte bei Laserenergiedichten von 1 mJ/cm^2 und Wellenlängen um 260 nm erst ab Querschnitten nahe 10^{-16} cm^2 auftreten. Der phänomenologische Absorptionsquerschnitt von $1.3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ der angeregten Bande 6_{016}^{11} , der aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz $I = I_0 \cdot \exp(-\sigma_{\text{ex}}^{\text{ph}} \cdot N \cdot L)$ ermittelt wird, ist jedoch nicht der für die Sättigung entscheidende Wert. Dieses Gesetz definiert N als Dichte aller Gasmoleküle der Absorptionszelle.

Der reale Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{ex}}^{\text{r}}$, der bei schmalbandiger relaxationsfreier Anregung in den Ratengleichungen (4.1) benötigt wird, darf jedoch nur auf die tatsächlich absorbierenden Moleküle bezogen werden, d. h. auf die thermische Besetzung des Ausgangszustandes und auf die Dichte der Rotationszustände pro Wellenlängenintervall in der rovibronischen Bande 6_{016}^{11} .

Mit Hilfe der Computersimulation aus Kapitel 2 läßt sich für jede Wellenlänge und für jede Bandbreite des anregenden Lasers der Bruchteil der Moleküle in den absorbierenden Rotationszuständen ausrechnen (vgl. auch Kap. 3 Abb. 3.10).

In die Bandbreite des UV-Lasers (0.2 cm^{-1}) fallen im Bandenmaximum etwa 10% der Rotationszustände. Zusammen mit der Besetzung des 16_1 -Schwingungszustandes ergibt sich ein Verhältnis von ungefähr 150 : 1 zwischen Gesamtdichte und "Absorptionsdichte". Der reale Absorptionsquerschnitt ist also um diesen Faktor höher als der phänomenologische Querschnitt in den Gleichungen (4.2), (4.3), (4.11) und (4.12).

Setzt man für Z_p^0 in Gleichung (4.8) unter Berücksichtigung von Gleichung (4.11) den Ausdruck Z_{ion} aus Gleichung (4.12), dann erhält man als Funktion von Energie und Druck:

$$Z_{\text{reg}} = b_1/p \cdot \ln(1 + b_2 \cdot c_2(E) \cdot E^2 \cdot p^2) \quad (4.13)$$

Die Funktionen $c_1(E)$ und $c_2(E)$ können in einem Iterationsverfahren aus den Ratengleichungen (4.1) so ermittelt werden, daß die Gleichungen (4.10) und (4.12) mit einheitlichen Konstanten b_1 und b_2 die Druck- und Energieabhängigkeit der gemessenen Signale wiedergeben.

Als Startwerte wurden $\sigma_{\text{ex}}^r \sim 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und $\sigma_{\text{Ion}} \sim 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ benutzt.

$c_2(E)$ nimmt Werte zwischen 0.44 im Kleinsignalbereich und 0.28 bei 1 mJ/cm^2 Energiedichte an, wenn $\sigma_{\text{ex}}^r = 3.0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, $1/(k_r + k_{nr}) = 73 \text{ nsec}$ und die Pulsdauer des UV-Lasers $\tau = 10 \text{ ns}$ ist.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 als durchgezogene Kurven dargestellt. Der Verlauf der gemessenen Werte wird nahezu perfekt reproduziert.

4.2.4 Berechnung des Ionisationsquerschnittes nach Korrektur des gemessenen Ionensignals

σ_{Ion} kann aus den ermittelten Konstanten $b_1 = 35 \cdot 10^9 \text{ } \mu\text{bar}$ und $b_2 = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{J}^{-2} \text{ } \mu\text{bar}^{-2}$ sehr einfach gemäß

$$\sigma_{\text{Ion}} = b_1 \cdot b_2 \cdot (2.42 \cdot 10^{-38} / \sigma_{\text{ex}}^{\text{ph}}) \cdot (F/L) \cdot \mu\text{J}^2 \text{ } \mu\text{bar} \text{ cm}^3 \quad (4.14)$$

bestimmt werden.

Aus den im vorigen Abschnitt errechneten Größen ergibt sich ein Querschnitt von

$$\sigma_{\text{Ion}} = 2.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$$

für Ionisation aus dem Schwingungszustand $6^1 16^1$ des elektronisch angeregten Zustandes S_1 bei einer Wellenlänge von 260.08 nm .

Der angegebene Fehler von $0.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ geht zum größten Teil auf die Unsicherheit bei der Bestimmung des Laserstrahlquerschnittes F zurück. Für die Auswertung wurde ein kreisförmiges Strahlprofil mit homogener Intensitätsverteilung zu Grunde gelegt. Ein eindimensionaler Schnitt

durch das geometrische Strahlprofil, aufgenommen mit dem Zeilendetektor ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

Dieser Ionisationsquerschnitt ist, gemessen am höchsten phänomenologischen Anregungsquerschnitt von S_0 nach S_1 ($1.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$) beachtlich hoch.

Trotzdem zeigt sich, daß bei schmalbandiger Anregung ($\Delta\tilde{\nu} < 1 \text{ cm}^{-1}$) der ionisierende Schritt nicht ohne den Übergang nach S_1 gesättigt werden kann.

Es gibt einige veröffentlichte Arbeiten /51-56/, in denen Ionisationsquerschnitte elektronisch angeregter komplexer organischer Moleküle angegeben werden. In einer wird allerdings die Ionisation des Benzols mit

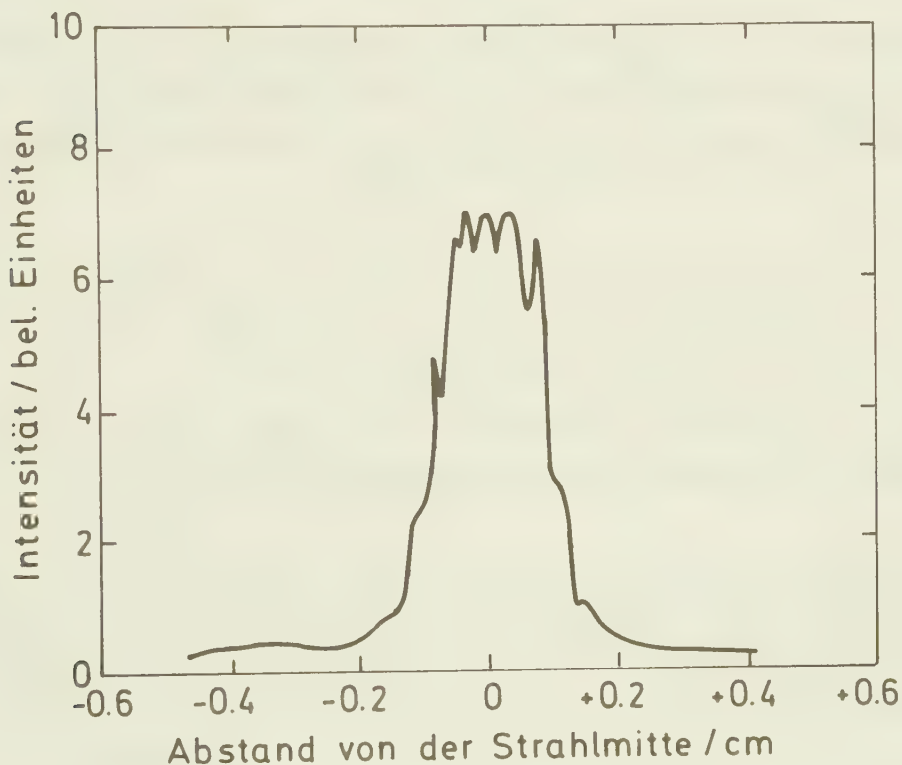


Abb. 4.10: Geometrisches Intensitätsprofil des UV-Laserstrahls in einer Dimension

einem KrF-Laser (248 nm) mit einem Querschnitt von nur $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ etwa 10-mal niedriger abgeschätzt /54/. Leider sind keine Details der Messung angegeben. Unter Umständen sind Rekombinationseffekte nicht auszuschließen.

Für Anilin ist dagegen mit Zweistufenionisation ein dem hier ermittelten Ergebnis vergleichbarer Wert von $3.5 \pm 0.8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ gefunden worden /51,52/.

Die Ionisationsquerschnitte sind für viele Moleküle wellenlängenabhängig /55,56/. Auf diesen Umstand wird im übernächsten Abschnitt näher eingegangen.

4.3 Vergleich des Zweistufenionisationsspektrums der rovibronischen Bande 6_1^0 mit deren LIF-Spektrum

Die Abbildung 4.11 zeigt gleichzeitig gemessene LIF- und Ionenspektren der rovibronischen Bande 6_1^0 bei einem Druck von 100 μbar und einer Laserenergie von 90 - 95 μJ auf einer bestrahlten Fläche von 0.05 cm^2 .

Beide Konturen sind unabhängig voneinander auf ihr Maximum und Minimum normiert.

Aufgrund der zunehmenden Rekombination des Ionensignals in der Spitze des R-Zweiges wirkt dessen gesamte Bandkontur verzerrt.

Die Abbildung 4.12 verdeutlicht den sich aus Gleichung (4.13) ergebenden theoretischen Verlauf des Ionensignals für diesen Druck und diese Energiedichte in Abhängigkeit des Parameters b_2 , d. h. in Abhängigkeit des Absorptionsquerschnittes.

Aus einer Anpassung der Parameter aus Gleichung (4.13) an den Druckverlauf des Ionensignals im Bandenmaximum von 6_1^0 ergibt sich:

$$b_2 = 0.64 \cdot 10^{-6} \mu\text{J}^{-2} \mu\text{bar}^{-2}$$

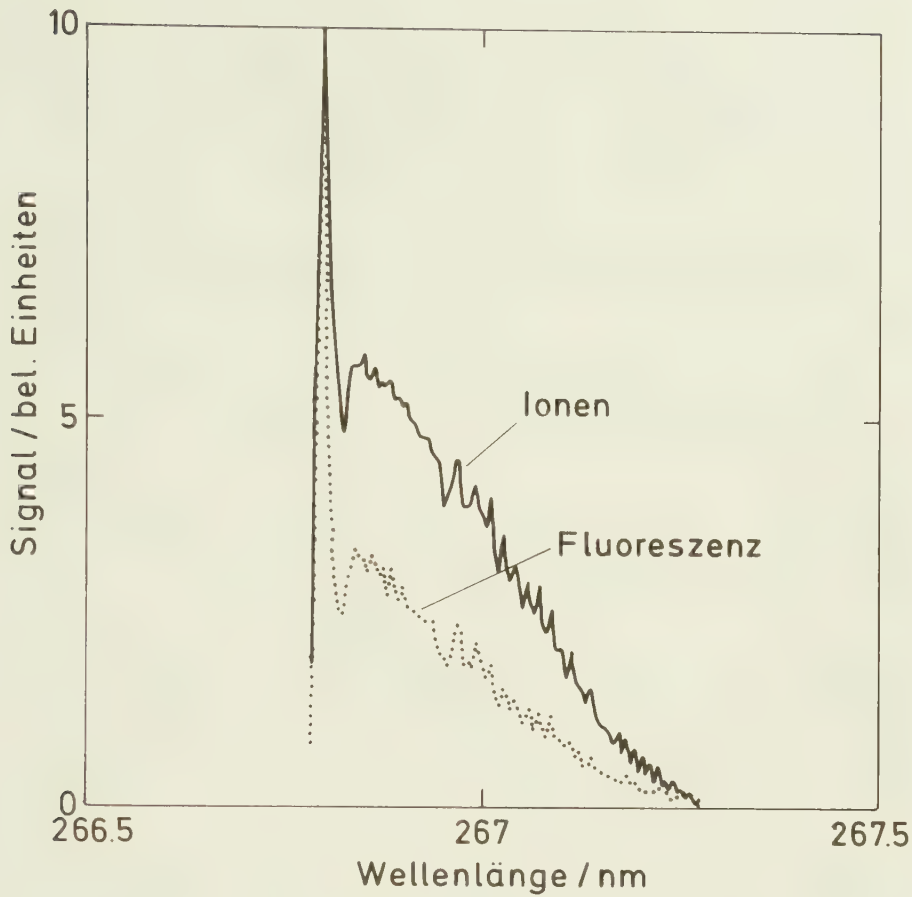


Abb. 4.11 Gemessene LIF- und Zweistufenionisationsspektren der rovibronischen Bande 6_1^0 des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges.

Nach Abbildung 4.12 zu schließen rekombinieren dann bereits 50% der erzeugten Ladungsträger.

Die Größe b_2 ist proportional zum phänomenologischen Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{ex}}^{\text{ph}}$ und damit zum Fluoreszenzsignal. Letzteres kann also dazu benutzt werden, um das gemessene Ionensignal mit Hilfe von Gleichung (4.13) zu korrigieren.

Die Formel zur Korrektur lautet:

$$Z_{\text{Ion}}^{\text{C}} = \frac{V \cdot W}{\ln(1 + V \cdot b_2 \cdot c_2(E) \cdot E^2 \cdot p^2)} \quad (4.15)$$

mit

$$V = \frac{Z_{F1} - Z_{F1}^{\min}}{Z_{F1}^{\max} - Z_{F1}^{\min}} \quad W = \frac{Z_{\text{Ion}} - Z_{\text{Ion}}^{\min}}{Z_{\text{Ion}}^{\max} - Z_{\text{Ion}}^{\min}} \quad (4.16)$$

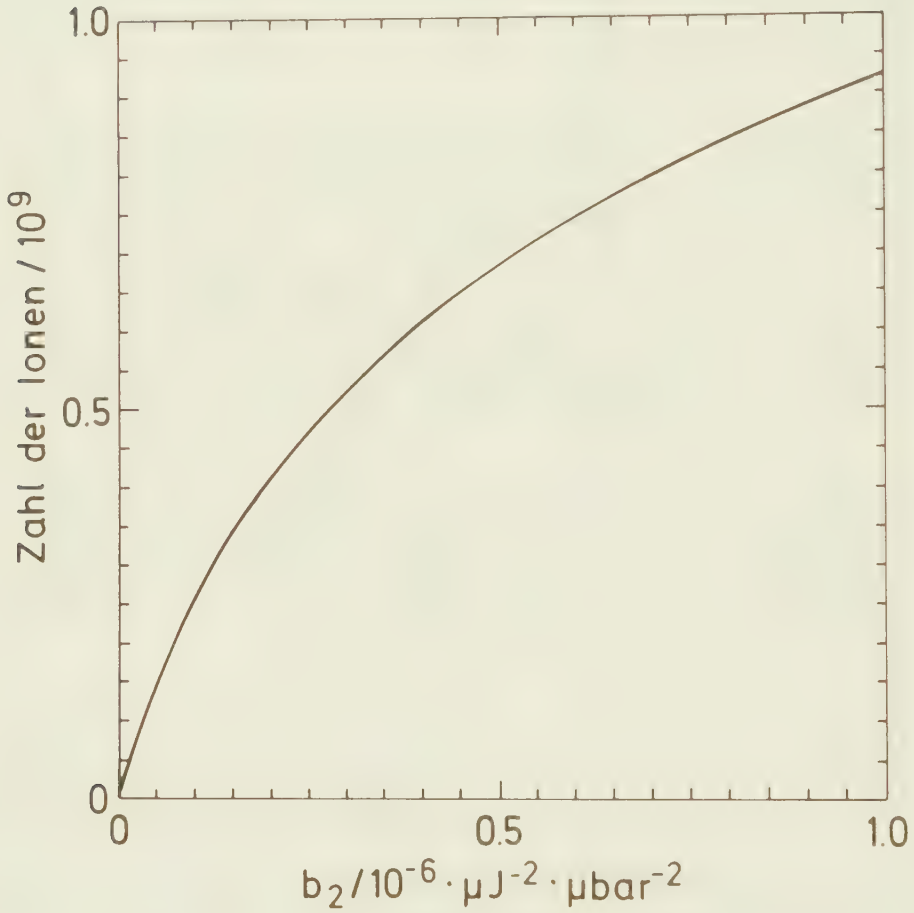


Abb. 4.12 Berechnete Abhängigkeit der Rekombination von Ladungsträgern zwischen den Sammelelektroden als Funktion des Parameters b_2 der Modellrechnungen (s. Text)

$Z_{F1}^{\min}$ und $Z_{F1}^{\max}$ bzw. $Z_{\text{Ion}}^{\min}$ und $Z_{\text{Ion}}^{\max}$ sind die minimalen und maximalen gemessenen Fluoreszenz- und Ionensignale.

Das Resultat ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

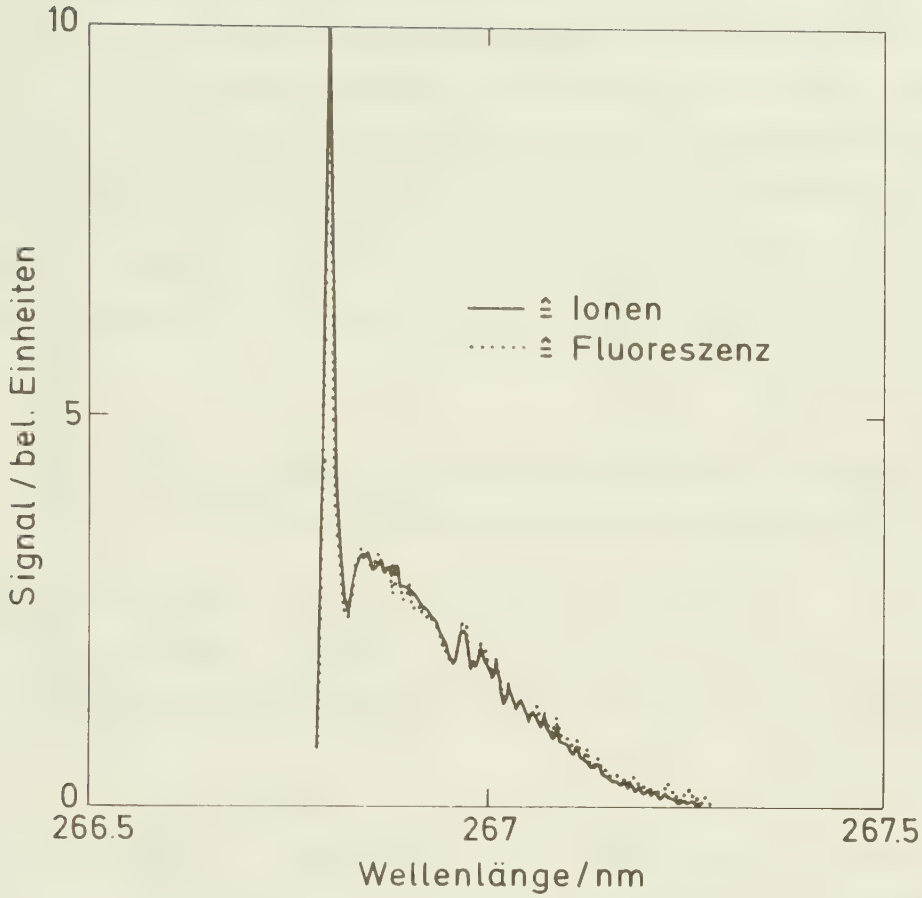


Abb. 4.13 LIF-Spektrum und korrigiertes Zweistufenionisationsspektrum der rovibronischen Bande 6_1^0 des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges (s. Text)

Nach dieser Korrektur stimmen LIF- und Zweistufenionisationsspektrum perfekt überein.

Dieses Ergebnis ist in zweifacher Hinsicht bemerkenswert.

Erstens wird der in Gleichung (4.13) angegebene funktionelle Zusammenhang zwischen gemessenem Ionensignal, Gasdruck und Laserenergie hervorragend bestätigt. Die Annahmen über die Ionenerzeugung, Rekombination und Ladungsträgereinsammlung scheinen vernünftig und beschreiben die beobachteten Phänomene.

Zweitens zeigt sich, daß die Form des Zweistufenionisationsspektrums einer rovibronischen Bande ausschließlich durch den ersten Anregungsschritt bestimmt wird. Es können keine reproduzierbaren Strukturen nachgewiesen werden, die sich aus dem Ionisationsprozeß allein ergeben. Der Ionisationsquerschnitt aus dem schwingungslosen Zustand in S_1 wird nicht in wahrnehmbarem Maße von Rotationszuständen beeinflusst. Im Bereich von ca. 1 nm spielt die Anregungswellenlänge keine Rolle. Einzelne feine Strukturen, die in beiden Spektren korreliert auftreten, sind ohne Zweifel Bestandteile der Bandkontur (bei 266.97 nm sieht man Beiträge der Bande 6_0^1 1_0^0 16_1^1).

4.4 Vergleich von Zweistufenionisationsspektren und LIF-Spektren im Bereich zwischen 260 und 270 nm

Es zeigt sich, daß Zweistufenionisations- und Fluoreszenz-Anregungsspektren nur lokal identisch sind. Das Verhalten beider Spektren über einen längeren Wellenlängenbereich und mehrere Banden hinweg ist nicht gleich.

Die Abbildung 4.14 zeigt gleichzeitig gemessene LIF- und Zweistufenionisationsspektren im Wellenlängenbereich von 260 - 262.5 nm.

Beide Spektren sind unabhängig voneinander auf kleinsten und größten Wert normiert, das Ionenspektrum zusätzlich zur Vermeidung von Rekombinationseinflüssen mit Hilfe von Gleichung (4.13) korrigiert.

Alle LIF- und Zweistufenionisationsspektren zeigen die gleiche Struktur, d. h. sie haben die Wellenlängenabhängigkeit des resonanten ersten Schrittes. Die Intensitäten der Banden sind jedoch an vielen Stellen unterschiedlich.

Dafür kommen folgende Gründe in Betracht.

1. Die Strahlungslebensdauern verändern die Ionenausbeute bei vorgegebener Laserpulsdauer
2. Die Ionisationsquerschnitte der einzelnen Banden sind gleich, aber die Fluoreszenzquantenausbeuten beeinflussen die Intensitäten der gemessenen Fluoreszenzbanden

3. Die Ionisationsquerschnitte variieren mit Schwingungszustand und Wellenlänge.

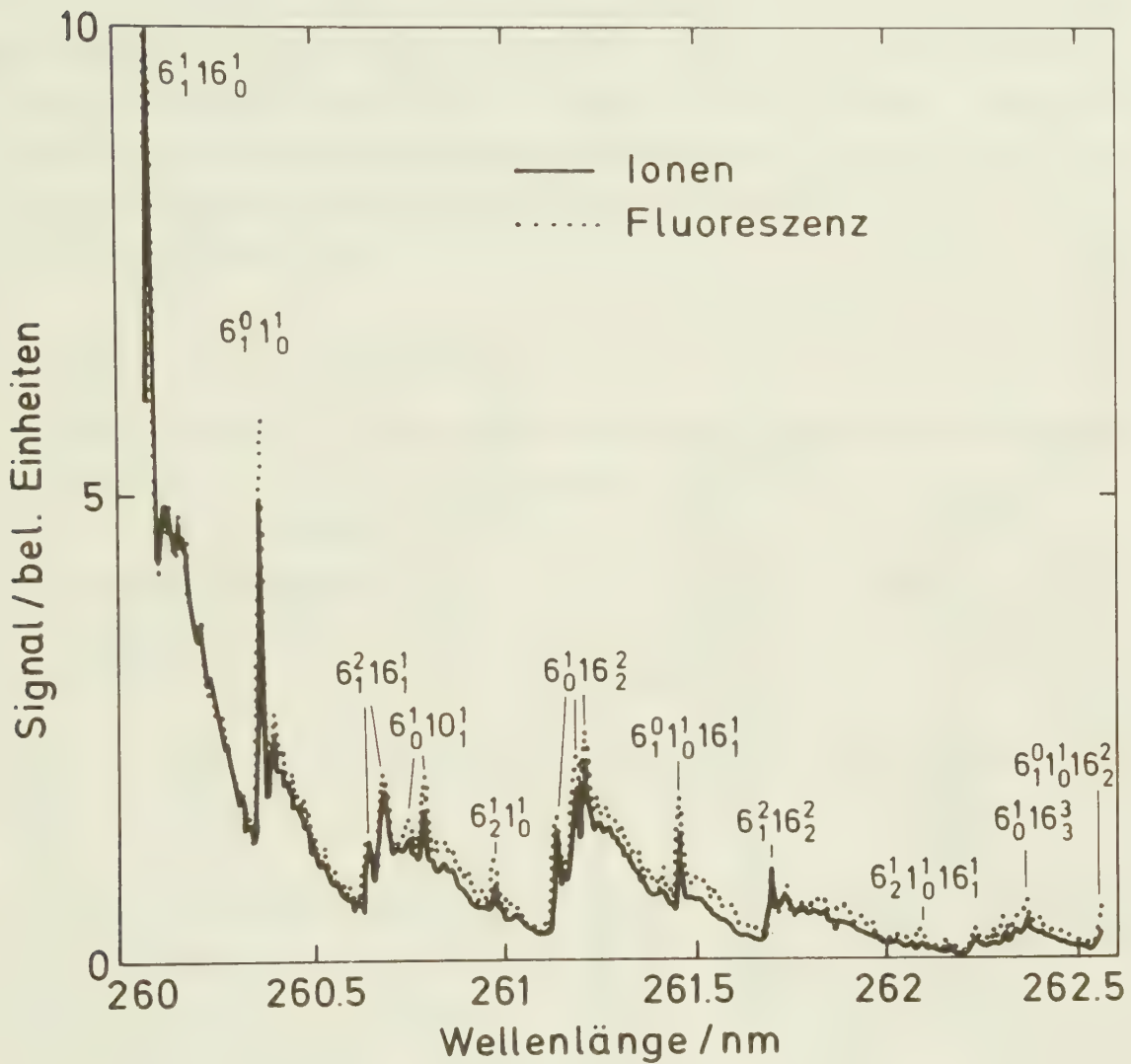


Abb. 4.14 Gleichzeitig gemessene LIF- und Zweistufenionisationsspektren von Benzol

Die Strahlungslebensdauern der S_1 -Schwingungszustände bis zu Anregungsenergien von 1500 cm^{-1} liegen zwischen 70 ns und 90 ns (vgl. Kap. 2 Tab. 2.12). Bei einer Pulsdauer des Lasers von 10 ns liefern numerische Lösungen der Rategleichungen (4.1) in diesem Bereich nur Schwankungen der Ionenausbeute von wenigen Prozent, und damit um eine Größenordnung niedrigere Werte als in Abbildung 4.14 zum Ausdruck kommt.

Der Zustand $6^1_1 16^1_1$ hat von allen S_1 -Zuständen mit 27% die höchste gemessene Quantenausbeute. Ähnlich große Werte findet man noch für die Niveaus 6^1_1 , $6^1_1 16^2_2$, $1^1_1 6^1_1$ und $1^1_1 6^2_2$. Im Vergleich zu diesen erscheinen daher die Fluoreszenzintensitäten aus anderen Zuständen (mit geringerer Quantenausbeute) bezogen auf die Absorption (Z_{F1}) zu klein. Daraus läßt sich unmittelbar folgern, daß nicht variierende Quantenausbeuten verantwortlich sein können, wenn für einzelne Banden die gemessenen Ionenintensitäten kleiner sind als die Fluoreszenzwerte. (Als Bandenintensität gilt immer die Höhe des R-Zweiges abzüglich des Hintergrundes am Bandenkopf, wie bereits in Kapitel 3 bei der Bestimmung der Besetzungsänderungen der vibronischen Zustände ausgeführt wurde).

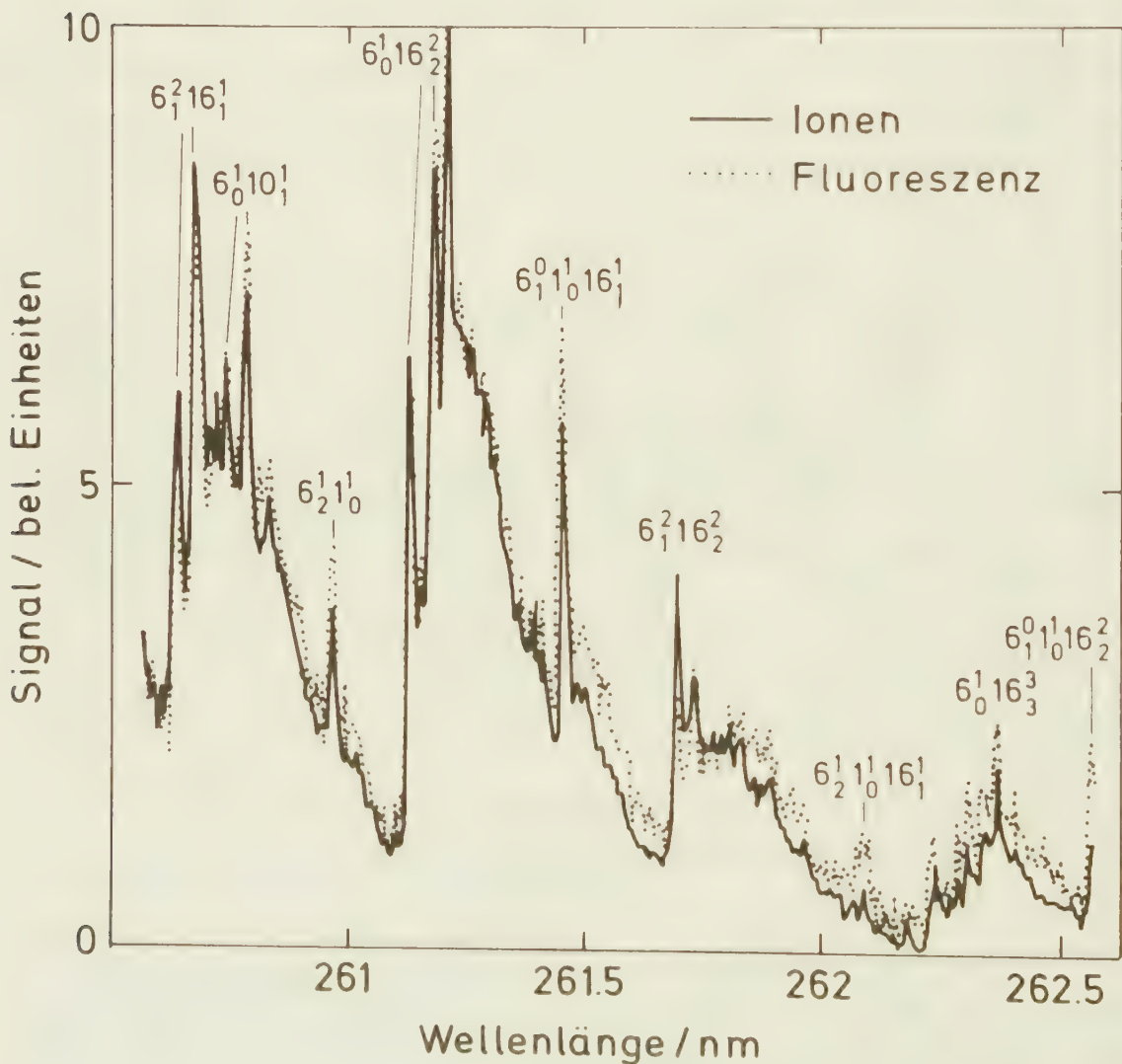


Abb. 4.15: Ausschnittvergrößerung von Abbildung 4.14

In der Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 4.14 (vgl. Abb. 4.15) fällt besonders auf, daß vor allen Dingen die Ionisation aus Schwingungszuständen in S_1 mit ν_1 -Beteiligung unter deutlich kleineren Querschnitten erfolgt (6_{20}^{11} , $6_{10}^{01}16_1^1$, $6_{20}^{11}16_1^1$ und $6_{10}^{01}16_2^2$).

Daneben tritt ein bemerkenswerter Anstieg der Ionenausbeute bei 261.71 nm im Bereich der Bande $6_{10}^{21}16_2^2$ auf.

Schließlich variieren die Ionisationssignale auch innerhalb einer Bande für ihre verschiedenen Drehimpulskomponenten ($6_{00}^{11}16_2^2$) stärker als die Quantenausbeuten /25/.

In Tabelle 4.1 sind die gemessenen Verhältnisse der Zweistufenionisations- und Fluoreszenzintensitäten für die zugeordneten Banden erster Ordnung im Bereich von 260 - 270 nm und die Überschußenergien angegeben. Die Werte sind nicht auf Quantenausbeuten korrigiert.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich Erkenntnisse über den Ionisationsprozeß gewinnen. Für die Mode ν_1 können Aussagen über die Bindungseigenschaften des fehlenden Elektrons abgeleitet werden.

4.5 Untersuchung des Mechanismus des Zweistufenionisationsprozesses

In einem Zweistufenionisationsprozeß besitzen die Photonen stets eine höhere Energie als zum bloßen Erreichen der Ionisationsschwelle erforderlich ist (vgl. Abb. 4.1 und Tab. 4.1). Der überschüssige Energiebetrag verteilt sich nach erfolgter Ionisation auf Elektron und Ion.

Als ungebundenem freiem Teilchen kann dem Elektron Energie von beliebigem Betrag als kinetische Energie übertragen werden. Das "schwere" Ion erhält wegen des Impulssatzes vernachlässigbar wenig Bewegungsenergie und speichert seinen Energieanteil in Form von Schwingungs- und Rotationsenergie in diskreten Energiebeträgen.

Bande	$\lambda_{\text{LIF}} / \text{nm}$	$E_{\text{exc.}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{Ion}} / I_{\text{LIF}}$
$6_0^1 16_1^1$	260.08	2770	1.00
$6_1^0 1_0^1$	260.36	2890	0.80
$6_1^2 16_1^1$	260.64	3200	0.92
	260.68		0.93
$6_0^1 10_1^1$	260.74	3020	0.85
	260.79		0.76
$6_2^1 1_0^1$	260.98	3320	0.65
$6_0^1 16_2^2$	261.15	2840	0.91
	261.19		0.75
	261.21		0.80
$6_1^0 1_0^1 16_1^1$	261.47	2960	0.75
$6_1^2 16_2^2$	261.69	3280	1.90
$6_2^1 1_0^1 16_1^1$	262.10	3400	0.64
$6_0^1 16_3^3$	262.37	2920	0.82
$6_1^0 1_0^1 16_2^2$	262.59	3040	0.58
$6_0^1 1_1^0$	265.84	1700	1.05
6_1^0	266.80	1040	1.15
6_2^1	267.44	1480	1.00

Tab. 4.1

Verhältnisse der Intensitäten der Zweistufenionisationsbanden und der LIF-Banden normiert auf die Bande $6_0^1 16_1^1$

Bande	$\lambda_{\text{LIF}} / \text{nm}$	$E_{\text{exc.}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{Ion}} / I_{\text{LIF}}$
$6_1^0 16_1^1$	267.95	1120	0.75
$6_2^1 16_1^1$	268.60	1550	0.60
$6_1^0 10_1^1$	268.69	1360	0.50
$6_1^0 16_2^2$	269.10	1190	0.50
	269.13		0.60

Tab. 4.1 Verhältnisse der Intensitäten der Zweistufenionisationsbanden und der LIF-Banden normiert auf die Bande $6_0^1 16_1^1$

Wie die Abbildungen 4.13, 4.14 und 4.15 deutlich machen, entstehen durch Beteiligung der Rotationsfreiheitsgrade keine neuen Strukturen. Hingegen haben die Ausgangszustände der Schwingungen in einigen Fällen einen deutlichen Einfluß auf den Ionisationsquerschnitt und damit auf die Energieverteilung auf Elektron und Ion.

Prinzipiell kommen für den Ionisationsprozeß zwei verschiedene Mechanismen in Betracht, die als "Direkte Ionisation" und als "Autoionisation" bezeichnet werden /57/.

4.5.1 Der Prozeß der direkten Ionisation

Die direkte Ionisation beschreibt den Grenzfall, bei dem das abgelöste Elektron das Ionisationskontinuum in einer Zeit erreicht, die deutlich kürzer als die Schwingungsperiode des Moleküls ist (Franck-Condon-Prinzip).

Wenn die Verteilung der Schwingungszustände des Ions vom Betrag der Überschußenergie unabhängig ist, wird die Wahrscheinlichkeit P , daß aus einem Schwingungszustand V'' des Moleküls ein Schwingungszustand V' des

Ions besetzt wird, durch das Quadrat des Franck-Condon-Matrixelementes der beiden Zustände gegeben /56/.

$$P = \langle V' | V'' \rangle^2 \quad (4.17)$$

Für den gesamten Ionisationsquerschnitt aus einem Schwingungsniveau V'' in S_1 läßt sich dann schreiben:

$$P = \sum_{V'} \langle V' | V'' \rangle^2 \quad \text{mit } E'_{\text{vib}}(V') < E_{\text{ex}} \quad (4.18)$$

Dies gilt für alle energetisch erreichbaren Schwingungszustände im Ion. P ist eine monoton wachsende Funktion der Überschußenergie E_{ex} , wobei $\lim(P) = 1$, falls $E_{\text{ex}} \rightarrow \infty$.

In dieser Gleichung steckt explizit die Variation des Ionisationsquerschnittes mit Höhe der Anregungsenergie, wofür die Beiträge $\langle V' | V'' \rangle^2$ mit $E'_{\text{vib}}(V') < E_{\text{ex}}$ verantwortlich sind.

4.5.2 Der Prozeß der Autoionisation

Autoionisierende Zustände eines Moleküls sind solche Zustände, deren Gesamtenergie das Ionisationspotential bereits übersteigt, deren rein elektronischer Energieanteil jedoch nicht für eine Ablösung des Elektrons ausreicht. Es handelt sich dabei meist um dicht an der Ionisationsgrenze angesiedelte Rydbergzustände mit Schwingungsniveaus, die in das Ionisationskontinuum hineinreichen /57, 58/ (vgl. Abb. 4.16).

Der überschüssige Teil der Schwingungsenergie kann "spontan" dazu benutzt werden, das Elektron aus dem Molekül freizusetzen. Damit Autoionisation von direkter Ionisation unterscheidbar ist, müssen die Lebensdauern dieser superangeregten Zustände von der Größenordnung einiger Schwingungsperioden ($\sim 10^{-14}$ s) und mehr sein.

Im Falle optisch erlaubter Übergänge aus tieferliegenden elektronischen Niveaus in Rydbergzustände ist die Möglichkeit zu mehr oder weniger scharfen Resonanzen gegeben. Ein Zusammentreffen eines solchen Absorptionsmaximums mit einer Wellenlänge der Zweistufenionisation öffnet dann einen im Vergleich zur direkten Ionisation möglicherweise

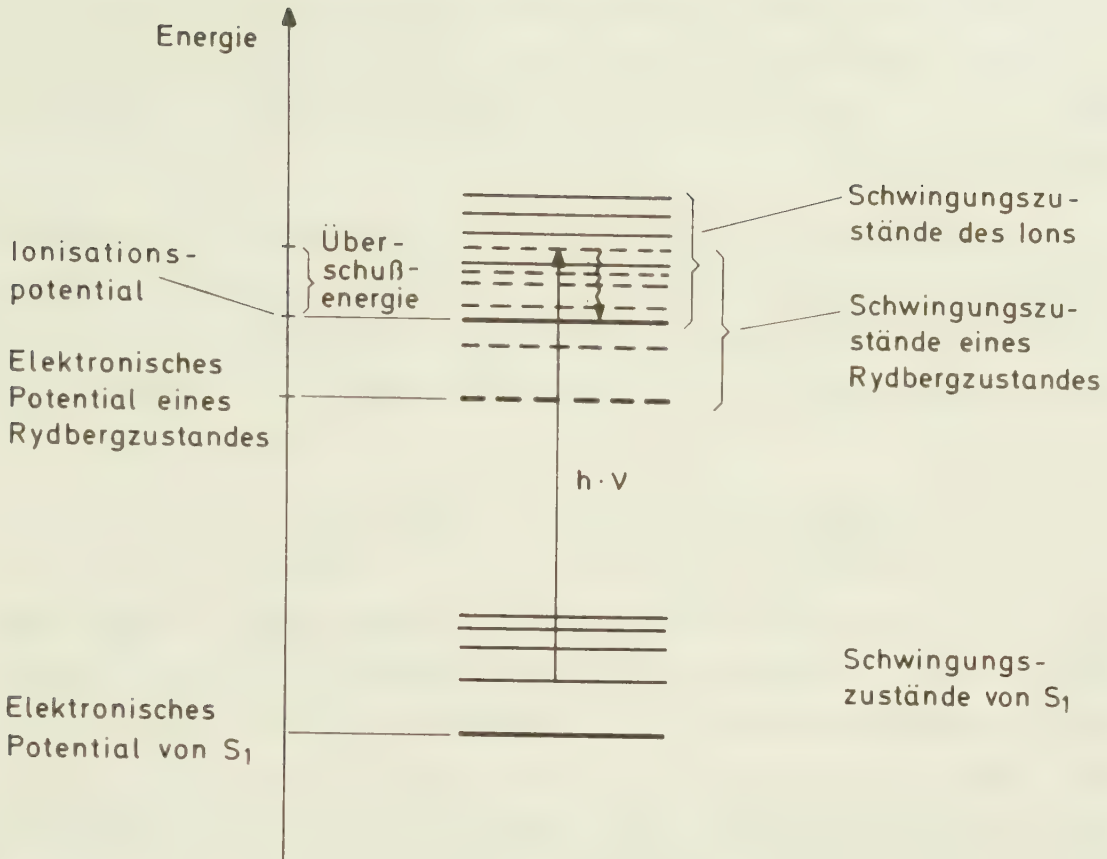


Abb. 4.16 Modell der Autoionisation über Rydbergzustände

dominierenden Ionisationskanal. Die Wahrscheinlichkeit, mit der nach erfolgter Ionisation ein bestimmtes Schwingungsniveau des Ions besetzt wird, spiegelt dann im Gegensatz zur direkten Ionisation den Franck-Condon-Faktor mit dem autoionisierenden Schwingungszustand wieder.

Übergänge zu autoionisierenden Zuständen sind resonante Prozesse, die je nach ihrer Lebensdauer definierte Photonenenergien erfordern. Es ist daher ziemlich unwahrscheinlich, daß sich ausgeprägte Autoionisationsstrukturen gerade dort befinden, wo auch die Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums liegen. Wenn solche Beiträge von Bedeutung sind, dann sollten diese eher zufällig über das Spektrum verteilt sein.

Die in Zweistufenionisation gemessenen Spektren zeigen aber keine neuen Strukturen. Die einzige Stelle im gesamten untersuchten Zweistufenioni-

sationsspektrum von Benzol zwischen 260 und 270 nm, an der ein deutlicher Anstieg des Ionensignals beobachtet wird, ist bei 261.71 nm. Die Struktur ist mit der Bande $6_1^{21}16_1^1$ korreliert. Der Zuwachs der Ionenausbeute beträgt 100 %. Dies ist nicht durch verminderte Fluoreszenzquantenausbeuten zu erklären.

Autoionisation könnte als Ursache dafür in Frage kommen. Aus der kleinen Bandbreite der Struktur von 3.5 cm^{-1} müßte man allerdings mindestens eine Lebensdauer von 10 ps für den autoionisierenden Zustand fordern, also etwa 100 mal mehr, als für diesen Mechanismus i. a. angenommen wird /59/.

4.5.3 Elektronische Struktur des Benzol-Ions

Wie man aus Abbildung 2.7 in Kapitel 2 entnehmen kann, entsteht durch Entfernen eines Elektrons aus dem höchstliegenden besetzten Valenzorbital des neutralen Moleküls ein ungepaartes e_{1g} -Elektron, das die Symmetrie des Ions definiert (e_{1g}). Dieser Zustand wird jedoch wie alle entarteten elektronischen Niveaus durch vibronische Kopplungskräfte, sogenannte Jahn-Teller-Kräfte, gestört /60-62/.

Je nach Größe dieser Störung besitzt das Ion des Benzolmoleküls neben der regulären Konfiguration weitere stabile Gleichgewichtslagen. Es kann dabei in Richtung von E_{2g} -Normalkoordinaten ausgelenkt sein (vgl. Kap. 2, Abb. 2.9). Die Entartung der zugehörigen Energieniveaus wird dabei aufgehoben /62/. In der verzerrten Gleichgewichtslage reduziert sich die Symmetrie des Ions auf die Punktgruppe D_{2h} , einer Untergruppe der Punktgruppe D_{6h} .

4.5.4 Vibronische Übergänge von S_1 ins Ion bei direkter Ionisation

Die Auswahlregeln für Übergänge zwischen Schwingungszuständen in S_1 und im Ion verlangen, daß das direkte Produkt ihrer Symmetrietypen eine totalsymmetrische Komponente enthält. Dabei sind jedoch alle Normalkoordinaten nur in der kleineren Punktgruppe D_{2h} zu betrachten (vgl. Tab. 4.2) /63/.

D_{6h}	D_{2h}
A_{1g}	A_g
B_{2u}	B_{1u}
A_{2g}	B_{1g}
A_{1u}	A_u
E_{1g}	$B_{2g} + B_{3g}$
E_{1u}	$B_{2u} + B_{3u}$
E_{2g}	$A_g + B_{1g}$
E_{2u}	$A_u + B_{1u}$
$B_{1g} + B_{2g}$	$B_{2g} + B_{3g}$
$B_{1u} + B_{2u}$	$B_{2u} + B_{3u}$

Tab. 4.2

Zerlegung der Symmetrietypen
von D_{6h} in Elemente der Untergruppe D_{2h}

Außer den zwei in D_{6h} totalsymmetrischen A_{1g} -Normalschwingungen ν_1 und ν_2 besitzen in D_{2h} zusätzlich vier weitere Moden, nämlich ν_6 , ν_7 , ν_8 und ν_9 totalsymmetrische Komponenten.

Nur in Richtung totalsymmetrischer Koordinaten sind Potentialflächenverschiebungen, wie durch den Jahn-Teller-Effekt verursacht, möglich. Die vibronischen Übergänge von S_1 ins Ion können auch Progressionen ($\Delta V \neq 0$) in diesen Moden enthalten. Ihre Intensitäten hängen von der Größe der Jahn-Teller-Störung ab.

Aktivitäten der Jahn-Teller Moden wurden in einigen Ionen von halogenierten Benzolderivaten ($C_6H_3F_3$ und $C_6H_3Cl_3$) /64/ und in einigen elektronisch entarteten Rydbergzuständen von Benzol nachgewiesen /18/.

In einer neueren Arbeit über Photoelektronenspektroskopie von zweistufenionisiertem Benzol /65/ konnten Jahn-Teller-Parameter für die Mode ν_6 im Ion erhalten werden.

4.5.5 Theoretischer Vergleich der Ionisationsquerschnitte der Banden 6_1^0 und 6_{10}^{01} bei direkter Ionisation

Die globale Berechnung der relativen direkten Ionisationsquerschnitte der individuellen Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektrums auf Basis der vibronischen Übergänge von S_1 ins Ion mit Hilfe von Franck-Condon-Faktoren und Gleichung (4.18) verlangt die Kenntnis der vibronischen Potentialflächen beider Zustände. Diese sind zwar für S_1 , nicht aber für das Ion im erforderlichen Umfang bekannt. Davon abgesehen werden die Beiträge der aufspaltenden Jahn-Teller-aktiven Moden in Gleichung (4.17) nicht richtig wiedergegeben, wenn die Franck-Condon-Faktoren in "Harmonischer Näherung" berechnet werden.

Andererseits läßt sich umgekehrt durch Vergleich geeigneter Banden, nämlich 6_1^0 und 6_{10}^{01} , in deren S_1 -Zuständen keine Jahn-Teller-Moden besetzt sind, aus Gleichung (4.18) auf die Potentialflächenkonfiguration in Bezug auf die Normalkoordinate ν_1 zurückschließen.

Die Fundamentalschwingungsfrequenz der nicht vom Jahn-Teller-Effekt betroffenen Mode ν_1 beträgt im Ion 976 cm^{-1} /65/. Dieser Wert ähnelt dem des elektronischen Grundzustandes (993.1 cm^{-1}). In S_1 beträgt die Schwingungsenergie von ν_1 nur 923 cm^{-1} .

Das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte der Banden 6_{10}^{01} und 6_1^0 beträgt auf Quantenausbeuten korrigiert 0.80 ± 0.05 . Die Überschußenergien liegen bei 2890 cm^{-1} bzw. 1040 cm^{-1} , sind also sehr verschieden.

Aus Gleichung (4.18) ergibt sich das in Abbildung 4.17 dargestellte Verhältnis der Ionisationsquerschnitte als Funktion der Verschiebung der ν_1 -Potentialfläche im Ion bezogen auf den elektronischen Grundzustand.

Trotz größerer Überschußenergie errechnet sich für die Ionisation aus dem Schwingungszustand 1^1 in S_1 ein kleinerer Querschnitt. Diese Abhängigkeit wird dadurch verursacht, daß für kleine Verschiebungsparameter das $\langle 1 | 1 \rangle$ Franck-Condon-Matrixelement der Schwingung ν_1 zwischen S_1 und dem Ion sehr klein wird. Ergebnisse aus Photoelektronenspektren bestätigen diesen Effekt /65/.

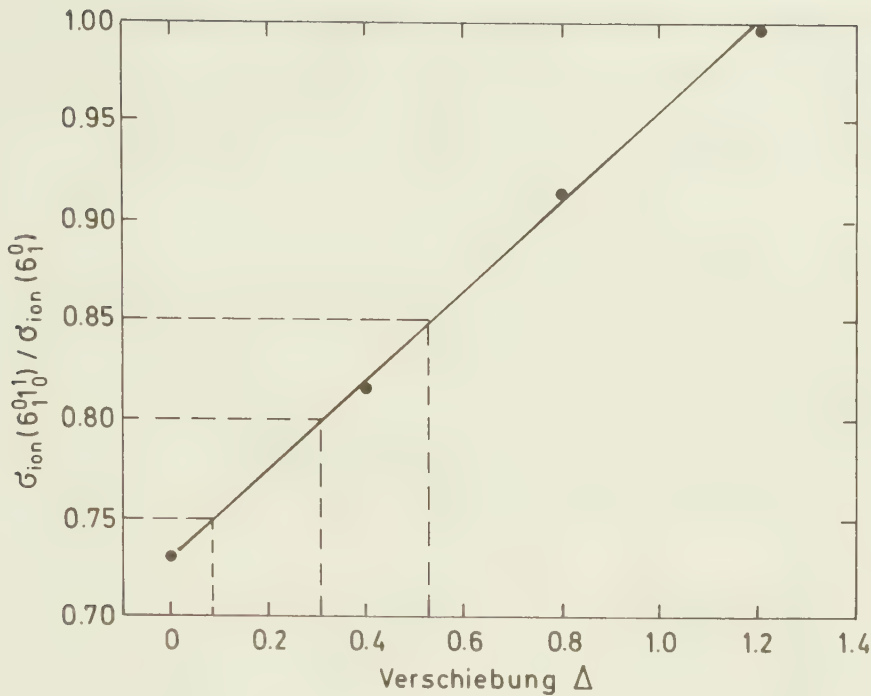


Abb. 4.17: Verhältnis der Ionisationsquerschnitte der vibronischen Banden $6_1^0 1_1^1$ und 6_1^0 als Funktion der Verschiebung der ν_1 -Potentialfläche im Ion bezogen auf den elektronischen Grundzustand S_0 (Δ in dimensionslosen Einheiten [21/])

Verschiebungen von 0.3 ± 0.2 führen auf Verhältnisse von 0.80 ± 0.05 . Diese Gleichgewichtsabstände deuten darauf hin, daß die Bindungskräfte für die "Atmungsschwingung" ν_1 im Ion gegenüber dem elektronischen Grundzustand gelockert sind. Die Schwächung der Bindung ist jedoch, wie auch die Schwingungsfrequenz aussagt, sehr viel geringer als im ersten angeregten Zustand S_1 . Daraus ergibt sich die in Abbildung 4.18 dargestellte Lage der Potentialkurven K_1 , K_2 und K_3 für S_0 , S_1 und Ion.

Die Potentialkurve K_3 des Ions entspricht einem nicht-bindenden Orbital in Bezug auf das entfernte Elektron. K_1 muß dann einem bindenden und K_2 einem anti-bindenden Orbital zugeordnet werden. Der anti-bindende Charakter des Elektrons ist in S_1 weit stärker ausgeprägt als der bindende in S_0 .

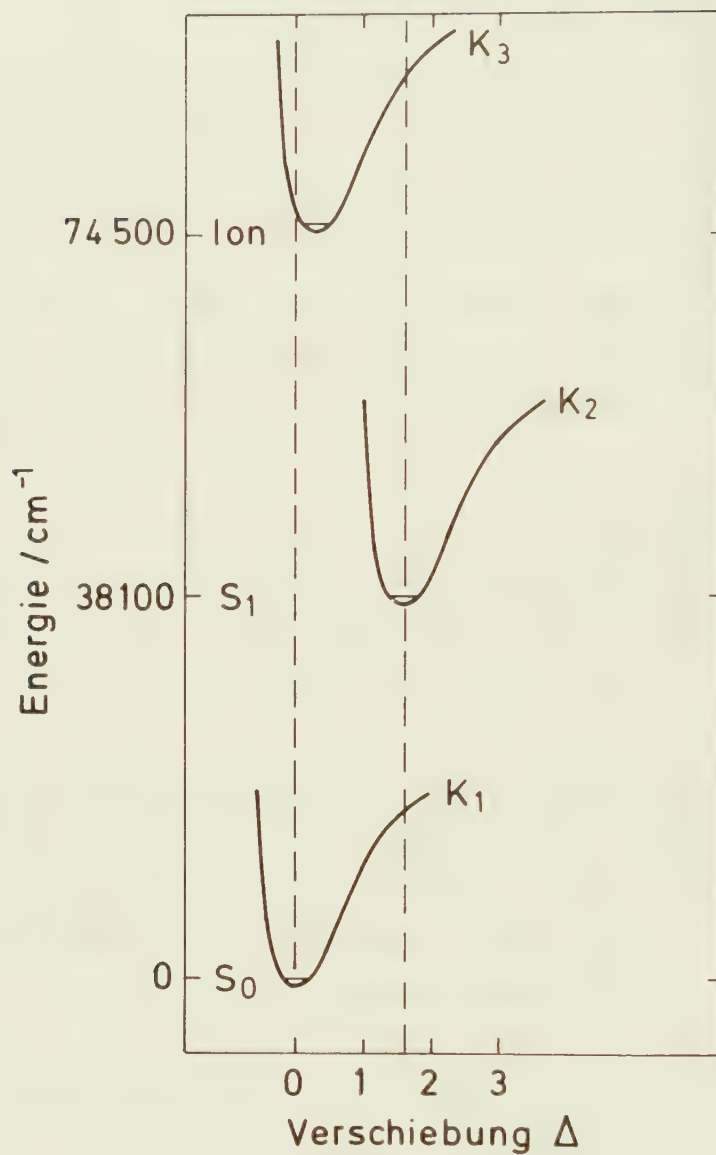


Abb. 4.18 Anordnung der ν_1 -Potentialflächen in S_0 , S_1 und im Ion
(Δ in dimensionslosen Einheiten /21/)

Ein ähnliches Bindungs- und Anti-Bindungsverhalten ergibt sich auch für die Normalschwingung ν_{16} (E_{2u}) /65/. Die Schwingungsenergien in S_0 , S_1 und im Ion betragen 399 cm^{-1} , 237 cm^{-1} und 320 cm^{-1} . Dort kompensieren sich bindende und anti-bindende Charakteristik in S_0 und S_1 .

4.5.6 Einfluß des Drehimpulses auf den Ionisationsquerschnitt

Wie Tabelle 4.1 zeigt, sind die Ionisationsquerschnitte der Banden 6_{10}^{011} und 6_{20}^{111} deutlich verschieden. Die zweite hat sogar trotz größerer Überschußenergie den kleineren Querschnitt. Hier könnten Jahn-Teller-Effekte der Mode ν_6 oder auch die unterschiedlichen Drehimpulskomponenten von Bedeutung sein.

Häufig ergeben sich nämlich eindeutig reproduzierbare Differenzen für unterschiedliche Drehimpulskomponenten einer Bande (6_{02}^{116} , 6_{12}^{016}). Insgesamt scheint es so, daß die $l = 0$ -Komponenten in S_1 gegenüber den anderen zu höheren Ionenausbeuten tendieren (vgl. 6_{01}^{110} , 6_{10}^{011} , 6_{20}^{111} , 6_{02}^{116} , 6_{12}^{016}). In Photoelektronenspektren wurden ähnliche Effekte nachgewiesen /65/.

Dies sollte in weiteren Messungen (vgl. Abschn. 4.6) bestätigt werden. Auf diese Weise hätte man eine hervorragende Möglichkeit, die einzelnen Drehimpulskomponenten der vibronischen Übergänge exakt zuzuordnen. Damit wären in mehreren Fällen auch die Werte und die Vorzeichen der Drehimpulsaufspaltungskonstanten (vgl. Kap. 2 Gl. (2.2) und Abschn. 2.6.7) eindeutig definiert.

Feinstrukturen dieser Art werden von Gleichung (4.18) nicht erfaßt. Der Vorgang der Zweistufenionisation ist im gesamten gesehen komplizierter, als durch diese einfache Gleichung zum Ausdruck kommt. Zum Beispiel ist auch der sehr kleine Querschnitt der Bande 6_{01}^{110} nicht befriedigend zu erklären.

4.6 Ein verbessertes Experiment zur Untersuchung des Ionisationsprozesses von Benzol aus S_1 -Schwingungszuständen

Die Zweistufenionisation mit isoenergetischen Photonen enthält ein prinzipielles Problem. Sie führt je nach angeregter Bande zu verschiedenen Überschußenergien und damit zu einer Vielfalt von schwingungsangeregten Ionen.

Es läßt sich zwar mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß der insgesamt gemessene Ionisationsquerschnitt überwiegend aus Beiträgen direkter Ionisation stammen muß. Die Superposition von sehr verschiedenen Einzelquerschnitten mit Hilfe von Gleichung (4.18) bringt jedoch nur in Ausnahmefällen, wie oben geschildert, Klarheit über die individuellen Übergänge.

Gerade aus diesen einzelnen Beiträgen sind aber detaillierte Informationen in Bezug auf Ionisationsmechanismus, Struktur des Ions, Schwingungsfrequenzen und Effekte wie vibronische Kopplungen zu erhalten.

Photoelektronenspektren entstehen aus Messungen der kinetischen Energien der emittierten Photoelektronen /57, 65/. In allen Fällen bleiben aber auch deren Ergebnisse auf Ionisationsübergänge mit hohen Überschußenergien limitiert. Die Untersuchung des Ionisationsquerschnittes bei kleinen Überschußenergien und Energiebeträgen in der Nähe eines realen ionischen Schwingungsniveaus ist nicht möglich.

Ein Experiment, welches diese Nachteile vermeidet, ist die Zweistufenionisation mit zwei frequenzveränderlichen UV-Lasern. Ein Laser dient dabei zur Besetzung eines definierten S_1 -Schwingungszustandes. Seine Frequenz bleibt während einer Messung unverändert. Der andere Laser wird zur Ionisation mit variabler Wellenlänge benutzt. Durch ihn ist der Betrag der Überschußenergie unabhängig wählbar /66/.

Ein derartiges Experiment wurde bereits aufgebaut

Zwei frequenzverdoppelte identische Farbstofflaser (FL 2002) werden von einem Excimerlaser, dessen Strahl von einem 50% Teiler aufgespalten wird, gleichzeitig gepumpt. Die Laserpulse werden mit dielektrischen Spiegeln von entgegengesetzten Seiten kollinear durch die Gaszelle geleitet. Zur Sicherheit wird der ionisierende Laser geometrisch einige Nanosekunden verzögert, um die Anregung nach S_1 zeitlich vor die Ionisation zu legen.

In jedem Strahlweg befindet sich ein elektronisch steuerbarer Kameraverschluß, damit beide UV-Quellen auch einzeln freigegeben werden können. Damit kann die gemessene Wellenlängenabhängigkeit des ionisierenden Lasers korrigiert werden. Dies ist notwendig, weil besonders bei kurzen

Wellenlängen des abstimmbaren Lasers, also hohen Überschußenergien, gleichzeitig gewöhnliche isoenergetische Zweistufenionisation durch den ionisierenden Laser auftritt. Ebenso muß ein ähnlicher Beitrag des nach S_1 anregenden aber frequenzfesten Lasers berücksichtigt werden. Die übrigen Details sind mit dem in Abbildung 4.2 dargestellten Aufbau identisch.

Erste Ergebnisse bestätigen die Dominanz der direkten Ionisation und den Einfluß von Jahn-Teller-Störungen durch die Mode ν_6 . Allerdings erscheinen die Progressionen dieser Mode in Übergängen aus S_1 -Schwingungszuständen deutlich weniger ausgeprägt, als in Photoelektronenspektren aus Zweistufenionisation erkennbar ist /65/. Ein Photoionisationsspektrum von Benzol aus dem Zustand 0^0 in S_1 ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

Dieses Experiment wird weiter verfolgt.

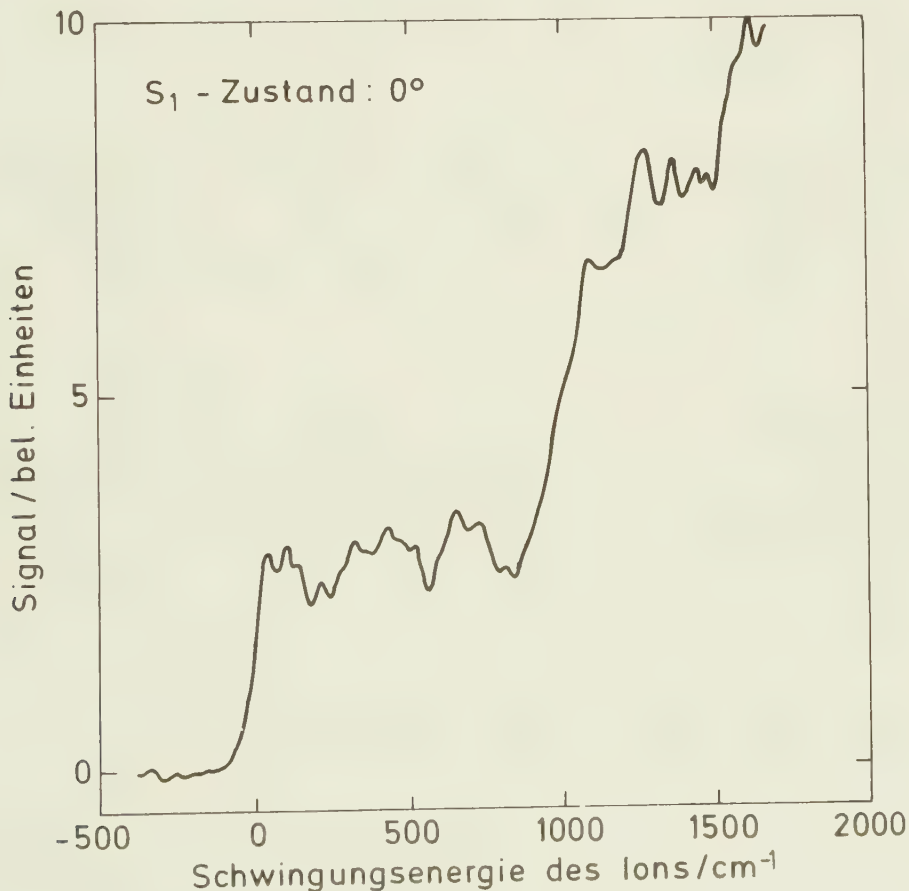


Abb. 4.19

Ionisationsspektrum von Benzol aus dem Zustand 0^0 in S_1

5. Datenerfassung und Datenauswertung

Die Durchführung von Experimenten, wie sie in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben sind, erfordert die Erfassung sehr großer Datenmengen, da ständig sich ändernde Meßgrößen wie Pulsenergie(n), Laserwellenlänge(n), Gasdruck, erzeugte Fluoreszenz und Ionenladung zur gleichen Zeit festgehalten werden müssen. Spektren wie in Kapitel 4 Abbildung 4.13 bestehen daher aus bis zu 30000 Einzelmessungen.

Es ist verständlich, daß eine rein manuelle Registrierung und Auswertung dieser Datenflut in vernünftigen Zeiten nicht mehr möglich ist. Deswegen wurden alle vorliegenden Messungen mit Unterstützung einer computergesteuerten Datenerfassung durchgeführt.

5.1 Aufbau des Datenerfassungssystems

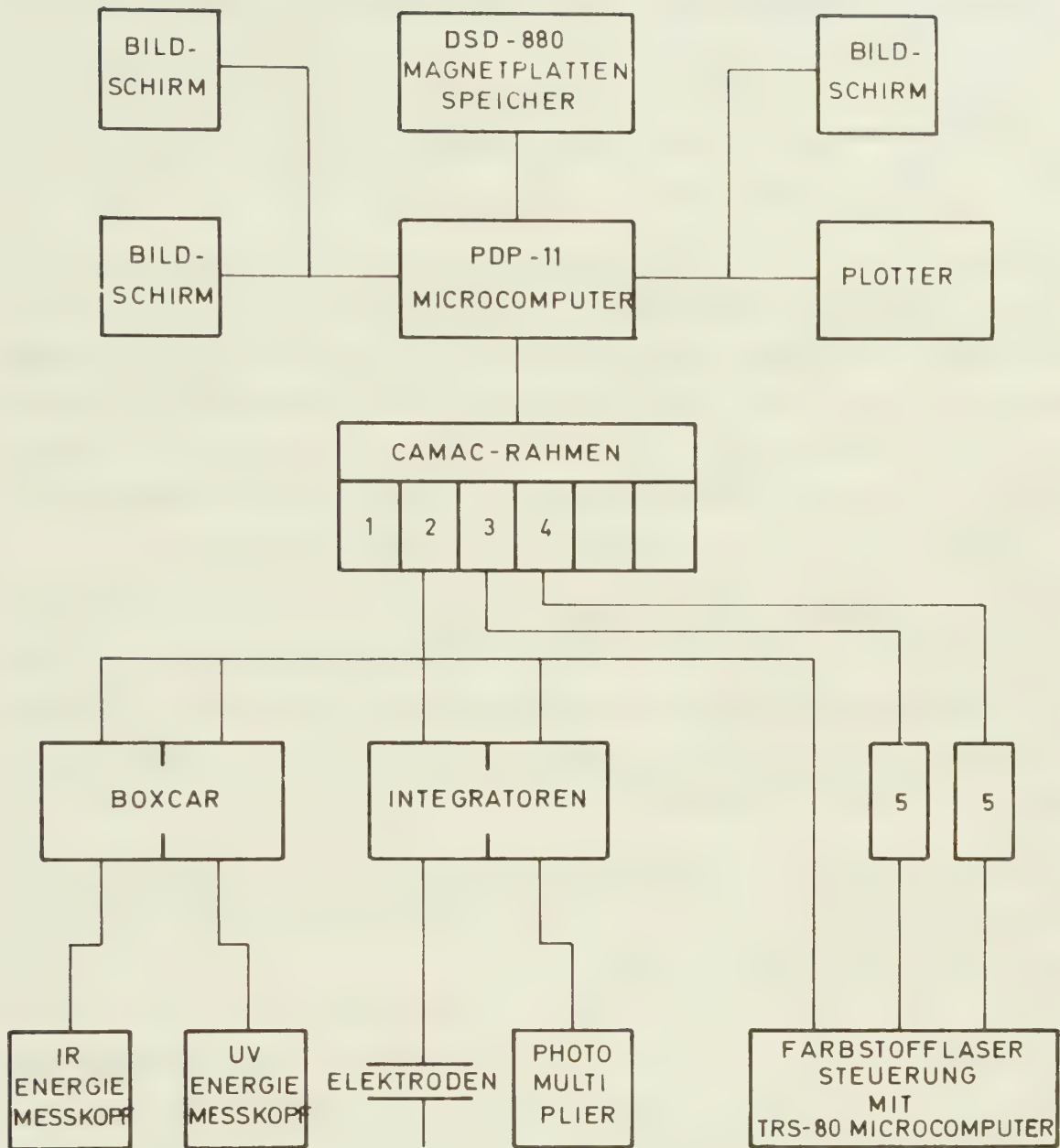
Alle zur Datenerfassung und Datenauswertung eingesetzten Geräte sind in Abbildung 5.1 abgebildet

Die zentralen Bestandteile des Systems bilden zwei Microcomputer. Eine PDP-11 von DIGITAL EQUIPMENT CORPORATION (DEC) ist zuständig für Erfassung, Speicherung und spätere Auswertung der Meßwerte. Auf ihr liefen bis auf die Modellrechnungen in Kapitel 3, die auf einem CIBER 170 durchgeführt wurden, alle in dieser Arbeit benutzten Rechenprogramme.

Ein TRS-80 von RADIO SHACK sorgt für die synchrone Abstimmung von Farbstofflaserwellenlänge und Frequenzverdopplerkristall in vorwählbaren Bereichen mit definierter Auflösung und Schußzahl. Er gehört zu einer kommerziellen von der Firma LAMBDA PHYSIK für ihre Farbstofflaser entwickelten elektronischen Steuerung.

5.1.1 Periphere Geräte des PDP-11 Microcomputers

Der Kernspeicher der PDP-11 ist ein 128 KByte RAM. Die Massenspeicher sind ein DSD 880 Plattenlaufwerk von DATA SYSTEMS mit einer 30 MByte Festplatte (Winchester) und einer 2 MByte Wechseldiskette.



- 1 CAMAC - Kontroller
- 2 A/D - Wandler
- 3 Zähler

- 4 Relais - Multiplexer
- 5 Pulsformungselektronik

Abb. 5.1 Peripherie des PDP-11 Microcomputers und angeschlossene Meßgeräte

Als Betriebssystem läuft RSX-11M, welches gleichzeitiges Arbeiten mehrerer Rechnerbenutzer von verschiedenen Bildschirmen aus (Vielenutzeranwendung) zuläßt.

Über RS 232 C Schnittstellen (V.24) sind drei VT-100 Terminals von DEC und ein PHILIPS-Plotter angeschlossen.

Die Daten von den analogen Meßgeräten am Experiment werden über einen rechnerprogrammierbaren 32 Kanal/12 Bit Analog/Digital-Konverter (ADC LE CROY 2232 A) im CAMAC-Einschubsystem in den Rechner eingelesen. CAMAC wurde für die Europäische Kernforschungsunion entwickelt und bietet vielfältige Möglichkeiten zum rechnergesteuerten Betrieb von Modulen unterschiedlichster Anwendungsgebiete (ADC's, DAC's, Multiplexer, Pulsgeneratoren, Zähler, Integratoren, Waveform Digitizer usw.).

5.2 Synchronisation der Datenerfassung

Als Synchronisationssignal für die Datenerfassung wird der TTL-Synchronisierungspuls des Excimerlasernetzgerätes benutzt, der etwa 400 nsec vor Beginn der Emission abgegeben wird.

Die Integratoren für Fluoreszenz- und Ionensignal (EVANS ASSOCIATES 4130) sind extern triggerbar und arbeiten im "Sample and Hold"-Betrieb mit einstellbaren Gate- und Reset-Zeiten.

Die Meßgeräte für die UV-Energien (LASER PRECISION CORP. Rj 7100) und die IR-Energie (GENTEC ED-200) liefern zeitabhängige Analogsignale, deren Maximalwerte den gemessenen Energien proportional sind. Diese werden mit getriggerten Boxcar Integratoren (EG & G) ermittelt und an den ADC weitergeleitet.

Das zur Druckmessung verwandte Kapazitätsmanometer (BARATRON mit 10 mbar- bzw. 100 mbar-Köpfen) erzeugt eine dem Druck in der Meßzelle proportionale Ausgangsspannung.

Die aktuelle Wellenlänge des abstimmbaren Farbstofflasers liefert dessen Steuerungselektronik, kodiert als analogen Spannungswert.

Alle Analogsignale lassen sich stets so einstellen und normieren, daß sie in den Konversionsbereich von 0 - 10 V des ADC fallen. Der Wandler, der gleichzeitig mit den anderen Geräten getriggert wird, benötigt pro Kanal eine Umwandlungszeit von ca. 500 μ sec. Um eine ausreichende Verzögerungszeit zu erreichen, werden deshalb nur die höchsten Analogeingänge ab Kanal 16 belegt.

Nach Digitalisierung aller 32 Kanäle erzeugt der ADC ein Bereitschaftszeichen (LAM = Look At Me), das über den CAMAC-Kontroller dem Prozessor mitgeteilt wird und einen "Hardware-Interrupt" des Rechners, der anschließend genauer beschrieben wird, auslöst.

5.3 Struktur des Datenerfassungsprogrammes BENZ

Das Computerprogramm zur Datenerfassung und Datenspeicherung wurde zum größten Teil selbst entwickelt, da wenig geeignete Software zur Verfügung stand. Die dafür benutzten Sprachen waren FORTRAN-77 und MACRO-11 Assembler, letztere vor allem für die Abwicklung des System-Interrupts.

Der globale Aufbau des Programmes ist in Abbildung 5.2 gezeichnet.

Unterprogrammaufrufe werden durch gerändelte Kästchen, bedingte Verzweigungen durch Rauten dargestellt.

Von der Hauptroutine BENZ werden alle übrigen Programmteile als Unterprogramme aufgerufen.

Die Subroutinen READ, PRDAT, INDAT dienen zum Lesen, Anzeigen und Verändern eines Parameterblocks, der die jeder Messung eigenen, jedoch festen und für die spätere Auswertung der Meßdaten wichtigen experimentellen Parameter enthält. Dies sind zum Beispiel die erwähnten Eichfaktoren der analogen Meßgeräte.

Das Unterprogramm INI erzeugt ein numeriertes Daten-File auf der Winchester-Magnetplatte zur Aufnahme der nachfolgenden Daten; es enthält den zugehörigen Parameterblock als Kopf.

Die Subroutine ENAB setzt alle CAMAC-Module in einen definierten Aus-

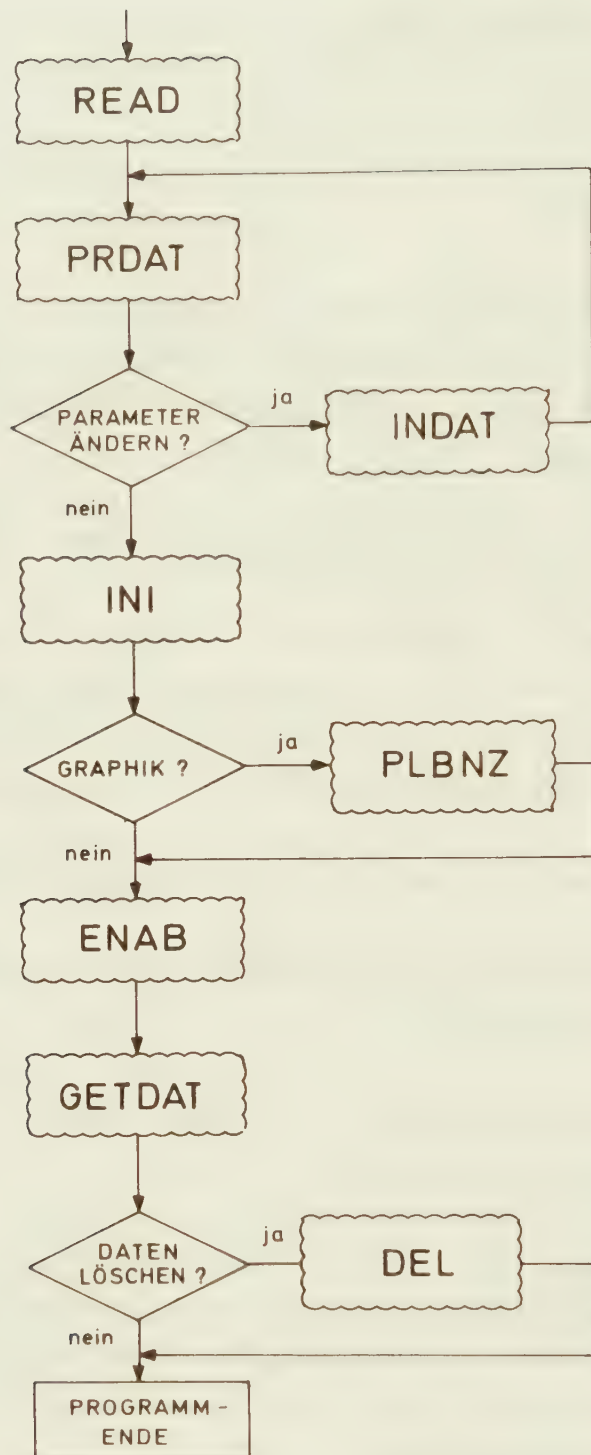


Abb. 5.2: Struktur des Datenerfassungsprogrammes BENZ (s. Text)

gangszustand und bereitet das Programm für den Hardware-Interrupt vor. PLBNZ erzeugt eine Bildschirmgraphik zur Darstellung der aktuellen Meßdaten.

Das Einlesen und Speichern der digitalisierten Daten und die Abwicklung des Interrupt-Prozesses besorgt GETDAT. Ein Flußdiagramm von GETDAT wird im Anschluß ausführlicher besprochen.

Im letzten Unterprogramm DEL kann das angelegte Daten-File nach einer Test- oder Fehlmessung gelöscht werden.

5.4 Das Hardware-Interrupt-Verfahren in Microcomputern

5.4.1 Allgemeine Grundlagen

In Vielbenutzerbetriebssystemen, zu denen das RSX-11M zählt, kann die Speicher- und Adressierungskapazität des Rechners gleichzeitig für mehrere voneinander unabhängige Programme (Tasks) genutzt werden. Im "Besitz" des Rechnerbusses sein, und damit Kontrolle über den Prozessor haben, kann dabei jeweils nur ein Task, während die übrigen Programme, sofern sie Prozessorzugriff benötigen, auf Zuteilung von Rechenzeit warten. Ihre Priorität, die softwaremäßig festgelegt ist, entscheidet, in welchen Intervallen sie diese von einer internen Steuerlogik ("Round Robin Scheduler") erhalten. Gleichberechtigte Tasks werden bei RSX-11M zyklisch etwa alle 100 msec bedient.

Der einzelne Benutzer merkt von diesem internen Prozeß kaum etwas. Nur bei starker Rechnerbelegung und intensivem Prozessorbedarf dauert für ihn die Ausführung seiner Befehle scheinbar länger. Sofern es sich um zeitunkritische Programme handelt, ist dies nicht weiter von Bedeutung.

Allerdings benötigt ein Programm, das Daten erfassen soll, Prozessorzugriff zu bestimmten, von "außen" vorgegebenen Zeitpunkten. Im unsynchronisierten Betrieb müßte derweil ständig in einer Schleife nachgefragt werden, ob neue Meßdaten anstehen. Dadurch würde aber die Kapazität des Rechners sinnlos belastet und anderen Benutzern wertvolle Rechenzeit entzogen.

Zur Lösung des Problems hat man eine Möglichkeit geschaffen, den Zugriff auf den Prozessor extern zu steuern. Dies wird durch einen sogenannten "Hardware-Interrupt" erzwungen. Die Busse des Microcomputers und des CAMAC-Systems stellen dazu eigene Kontrolleitungen zur Verfügung. Zahlreiche CAMAC-Moduln, wie etwa der benutzte ADC, besitzen alle erforderlichen Voraussetzungen einen Interrupt auszulösen.

Die Behandlung einer solchen "Unterbrechung von außen" durch den Microcomputer ist besonders in Vielbenutzersystemen sehr kompliziert und soll hier nicht in allen Einzelheiten wiedergegeben werden. Im Prinzip wird jedoch folgende Befehlssequenz durchlaufen.

1. Der Prozessor vollendet den gerade bearbeiteten Maschinenbefehl und erteilt die Interruptbestätigung.
2. Das unterbrechende Gerät übergibt seine Interruptbasisadresse. Unter dieser Adresse wurde bereits beim Laden eines interruptfähigen Programmes (hier im Unterprogramm ENAB) die Einsprungsadresse eines speziellen Unterprogrammes von BENZ, der "Interrupt-Service-Routine" (ISR), abgelegt.
3. Die ISR unter dieser Adresse wird vom Prozessor mit höchster Priorität, d. h. ohne Unterbrechung abgearbeitet.
4. Nach Beendigung der ISR geht das System wieder in "Normalbetrieb" zurück und bedient wie gewohnt alle sich bewerbenden Tasks.

5.4.2 Die Interruptsteuerung von BENZ

Die ISR in BENZ konnte sehr klein gemacht werden. Sie übernimmt nur das Setzen einer "Globalen Flagge" (Global Event Flag). Solange diese Flagge, an der sich GETDAT orientiert, nicht gesetzt ist, wird die weitere Ausführung des gesamten Programmes gestoppt. In dieser Zeit bewirbt es sich nicht mehr um die Zuteilung von Rechnerzeit in Konkurrenz zu anderen laufenden Programmen. Erst nach Setzen der "Event Flag" erhält BENZ, d. h. sein Unterprogramm GETDAT unmittelbar und mit sehr hoher Priorität Prozessorzugriff.

Der Ablauf des Datenerfassungsprogrammes BENZ wird von zwei verschiedenen Interrupts kontrolliert.

Der erste wird durch das LAM des ADC im Anschluß an die Datenumwandlung ausgelöst. GETDAT liest daraufhin dessen Kanäle aus, testet die Daten auf vorgegebene Kriterien (z. B. Energiefenster für die Laser) und speichert die Werte, falls sie akzeptiert wurden, in Variablen-Feldern (Arrays). Nach Löschen der Flagge springt es zum Wartebefehl zurück und verweilt dort bis zum nächsten Interrupt.

Ein zweiter Interrupt wird eingesetzt, um Datengruppen auf die Magnetplatte auszulagern. Es wäre nämlich unwirtschaftlich, alle Daten bis zum Abschluß der gesamten Messung in Arrays innerhalb des Programmes zurückzuhalten, da es dann sehr groß sein müßte und einen beträchtlichen Teil der Speicherkapazität des Rechners belegen und für andere Benutzer blockieren würde.

Die Zeit, die der Farbstofflaser zur Wellenlängenverstellung benötigt, reicht sehr gut zum Datentransfer aus. Ein Ausgang der Farbstofflaserelektronik gibt über diesen Vorgang Auskunft. Das Ausgangssignal beträgt 5 V, wenn der Laser schußbereit ist, und springt auf 0 V, solange die Wellenlänge verstellt wird. Mit einer einfachen Schaltung (Invertierstufe mit nachfolgendem Differenzierglied für negative Flanken (vgl. Abb. 5.3)) läßt sich daraus ein positiver Triggerpuls für ein interruptfähiges CAMAC-Modul (hier ein Quad Counter von BORER) gewinnen.

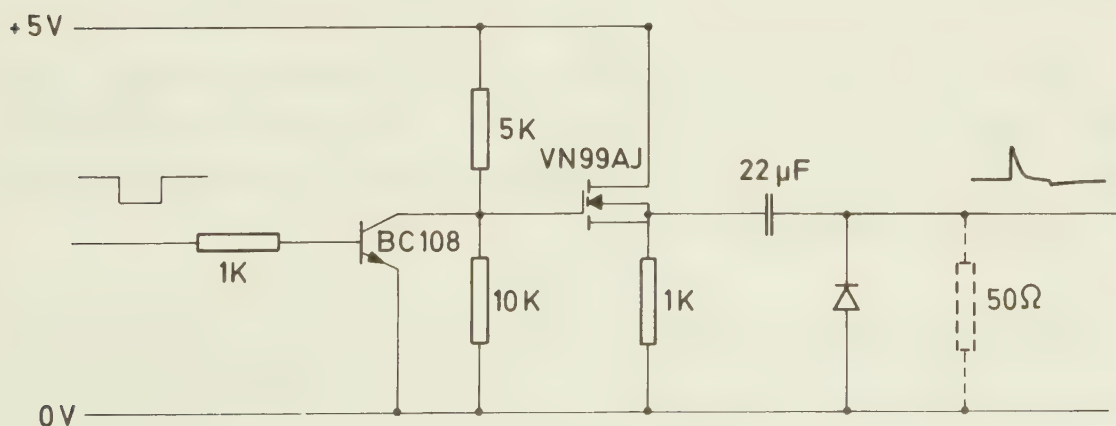


Abb.: 5.3 Pulsformungselektronik

Dieser Interrupt aktiviert dieselbe Service-Routine wie der erste. Ein besonderes Register im CAMAC-Kontroller speichert jedoch stets, von welchem Modul der Interrupt ausgelöst wurde. Dieses Register wird von GETDAT ausgelesen, das dadurch erkennt, ob der Interrupt vom ADC stammte und Daten eingelesen werden sollen, oder ob der Datenblock für die letzte Wellenlänge auf Platte auszulagern ist.

Über den ADC werden zusätzlich drei Spannungswerte (0 V, 5 V und 10 V) in das Programm eingelesen, die externen Schalterstellungen "Test" "Messen" und "Stop" entsprechen. Damit können zusätzlich verschiedene Verzweigungen in GETDAT mit unterschiedlicher Behandlung der eingelesenen Daten gewählt werden.

Die Fusionsexperimente ASDEX des benachbarten Institutes für Plasma-physik (IPP) verursachen sehr oft, ausgelöst durch deren Stromversorgung, die genau hinter dem Labor liegt, extreme Magnetfeldstörungen. Um die Meßergebnisse von etwaiger negativer Beeinflussung zu schützen, schaltet in dieser Zeit ein Relaiskontakt, den die ASDEX-Energiezentrale freundlicherweise immer rechtzeitig betätigt, automatisch auf "Test". Eingelesene Daten werden dann übergangen.

5.5 Das Flußdiagramm des Unterprogrammes GETDAT von BENZ

Ein vereinfachtes Flußdiagramm von GETDAT ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Rechteckige Kästchen enthalten auszuführende Befehle.

Die Zählpulse für die Farbstofflasersteuerung werden ebenfalls von GETDAT durch kurzzeitiges Schließen eines CAMAC-Relais-Multiplexers (BORER 1701 A) mit externem 10 V-Stromkreis und Differenzglied (vgl. Abb. 5.3) programmkontrolliert erzeugt.

Die Unteroutine DISP von GETDAT erlaubt die graphische Darstellung der zur Abspeicherung gelangten Daten noch während der Messung. In Schalterstellung "Test" oder bei ASDEX-Störungen übernimmt TEST die Anzeige der Meßwerte auf dem Bildschirm.

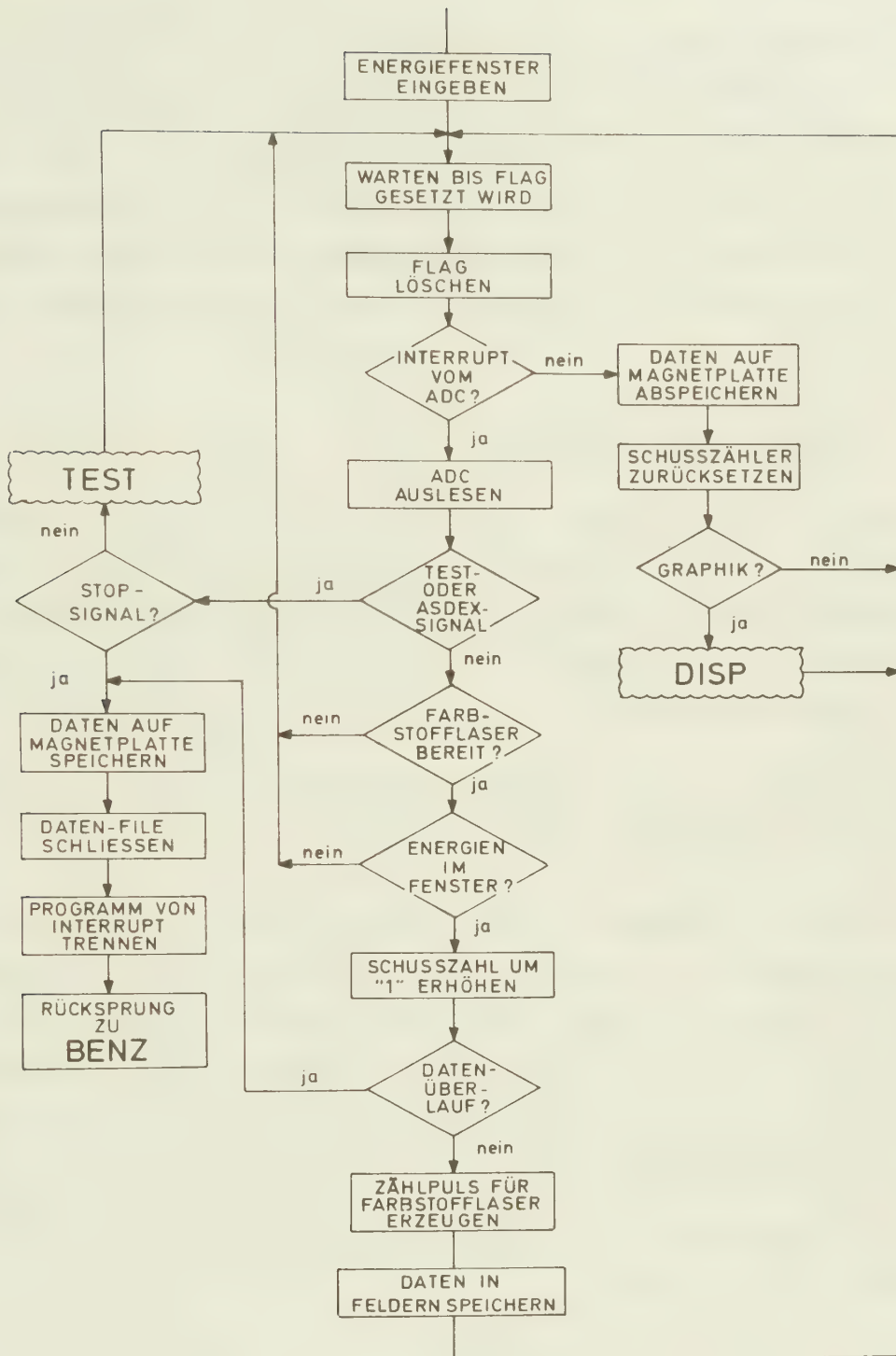


Abb. 5.4: Struktur des Unterprogrammes GETDAT (s. Text)

5.6 Speicherung der Meßdaten

Der Analog/Digital-Wandler liefert Digitaldaten mit einer Genauigkeit von 12 Bit. In Computern werden alle Informationen aber nur byte-weise, d. h. in Einheiten von 8 Bit verarbeitet. Um den vollen Informationsgehalt des ADC zu erfassen, sind demnach Datenworte von 2 Byte Länge nötig. Diese werden im Unterprogramm GETDAT als Ganzzahlvariablen (Integer) gespeichert und anschließend unformatiert auf Platte geschrieben. Auf diese Weise wird ein minimal möglicher Speicherplatz beansprucht.

5.7 Auswertung der Meßdaten

Die Ergebnisse der einzelnen Meßreihen liegen in numerierten Magnetplatten-Files als digitale Rohdaten vor. Dort können sie von einer Reihe von Auswertprogrammen beliebig oft abgerufen und unter diversen Gesichtspunkten und in Abhängigkeit verschiedener Parameter (vgl. Kap. 3 und 4) ausgewertet werden.

Ein Flußdiagramm eines dieser Auswertprogramme ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Nach Einlesen und Anzeigen des Parameterkopfes des spezifizierten Files werden nacheinander die einzelnen Datenblöcke ins Programm übernommen, nach ihrem Informationsgehalt sortiert, korrigiert (Fluoreszenz- und Ionensignale auf Laserenergien), gemittelt, normiert und in Feldern gespeichert. Der so erhaltene Datensatz wird in einigen Fällen zur Unterdrückung von hochfrequenten Rauschanteilen digital gefiltert (Unterprogramm DIGFIL). Schließlich besorgt eine Subroutine (PLOT) das Ausplotten der Ergebnisse und Graphiken auf Papier oder Folie. Diese sind in Kapitel 3 und 4 zu sehen.

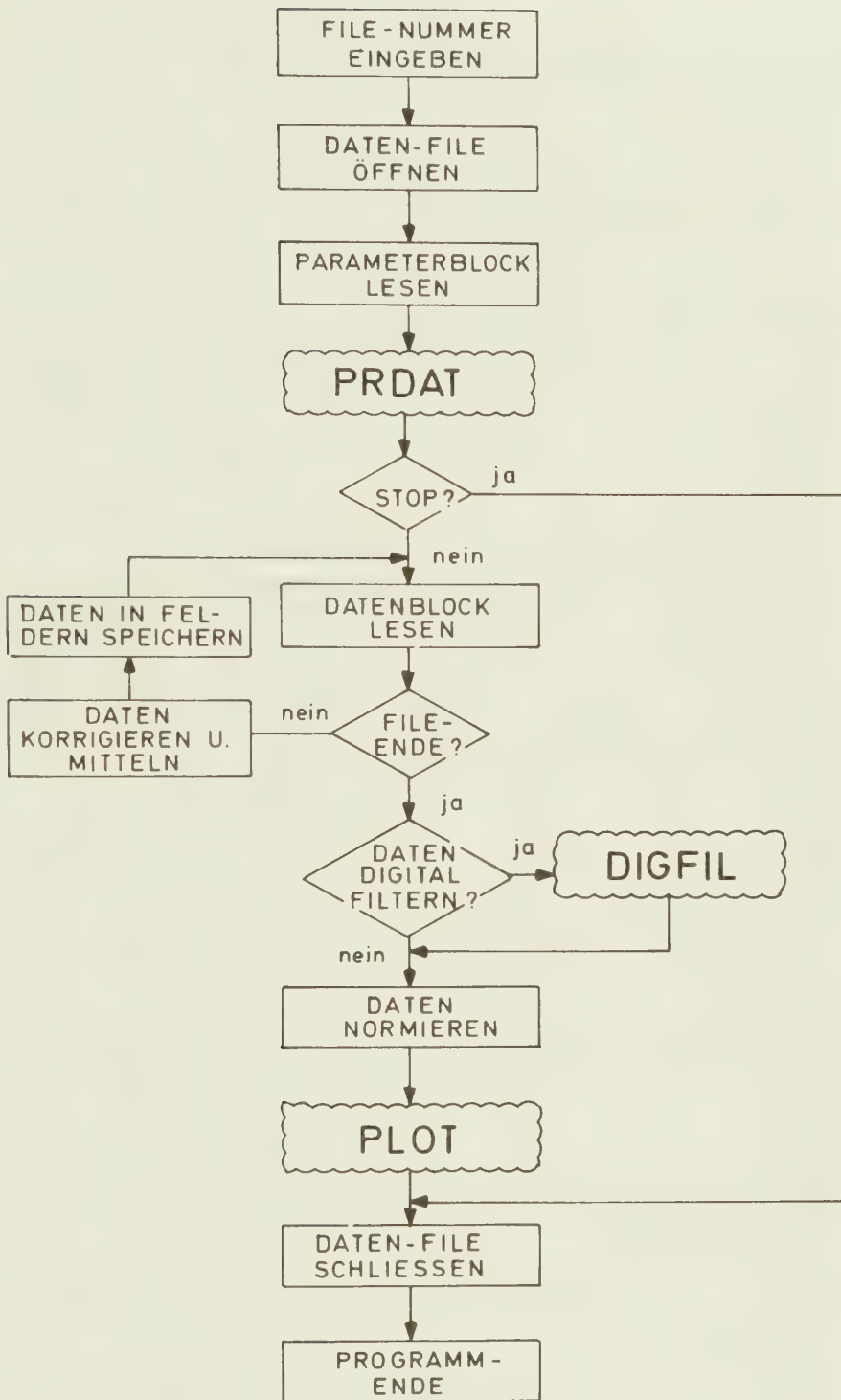


Abb. 5.5: Struktur eines Datenauswertprogrammes

6. Literatur

1. Long, D.A., "Raman Spectroscopy", Mc Graw Hill, New York (1977)
2. Kumura, K. and Kubo, M.J., Chem. Phys. 32, 1776 (1960)
3. Herzberg, G., "Infrared and Raman Spectra", Van Nostrand Reinh. Comp., New York (1945)
4. Barrow, G.M., "Introduction to Molecular Spectroscopy", Mc Graw Hill, Tokyo (1962)
5. Ziegler, L.D. and Hudson, B.S., "The Vibronic Spectroscopy of Benzene" from "Excited States" Vol. 5 ed. Lim, E.C., Academic Press, New York (1982)
6. Wilson, E.B., Phys. Rev. 45, 706 (1934)
7. Collomon, J.H., Dunn, T.M. and Mills, I.M., Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A 259, 499 (1966)
8. Riedle, E., Neusser, H.J. and Schlag, E.W., J. Chem. Phys. 75 (1981)
9. Wilson, E.B., J. Chem. Phys. 5, 276 (1935)
10. Cartwrigth, G.J. and Mills, I.M., J. Mol. Spec. 34, 415 (1970)
11. Pliva, J. and Johns, J.W.C., J. Mol. Spec. 107, 318 (1984)
12. King, G.W., "Spectroscopy and Molecular Structure" Holt, Rinehart and Winston, Inc. New York (1964)
13. Ermler, W.C. and Kern, C.W., J. Chem. Phys. 58, 3458 (1973)
14. Asbrink, L.E., Lindholm, O. and Selin, L.E., Chem. Phys. Lett. 5, 192 (1970)
15. Robin, M.B., "Higher Excited States of Polyatomic Molecules" Vol. 2 Academic Press New York (1975)
16. Johnson, P.M., J. Chem. Phys. 62, 4562 (1975)
17. Johnson, P.M., J. Chem. Phys. 64, 4143 (1976)
18. Whetten, R.L., Fu, Ke-Jian and Grant, E.R., J. Chem. Phys. 79, 2626 (1983)
19. Herzberg, G. and Teller, E., Zeitschr. f. Physik. Chem. B 21, 410 (1933)
20. Atkinson, G.H. and Parmenter, C.S., J. Mol. Spec. 73, 31 (1978)
21. Hornburger, H., Dissertation TU München (1980)
22. Atkinson, G.H. and Parmenter, C.S., J. Mol. Spec. 73, 20 (1978)
23. Robey, M.J. and Schlag, E.W., J. Chem. Phys. 67, 2775 (1977)
24. Atkinson, G.H. and Parmenter, C.S., J. Mol. Spec. 73, 52 (1978)
25. Ware, W.R., Garcia, A.M., Parmenter, C.S., Schuh, M.D. and Tang, K.Y., Chem. Phys. 17, 377 (1976)
26. Collomon, J.M., Parkin, J.E. and Lopez-Delgado, R., Chem. Phys. Lett. 13, 125 (1972)
27. Riedle, E., Neusser, H.J. and Schlag, E.W., J. Phys. Chem. 86 4874 (1982)
28. Hornburger, H. and Brand, J., Chem. Phys. Lett. 88, 153 (1982)
29. Lyman, J.L., Feldman, D.J. and Welge, K.H., J. Chem. Phys. 74, 6817 (1981)
30. Schmid, W.E., Dissertation Universität Stuttgart (1974)
31. Handbook of Chemistry and Physics, 51. Ausg. ed. Weast, R.C. The Chemical Rubber Co. Cleveland (1970)
32. Coveleskie, R.A. and Parmenter, C.S., J. Chem. Phys. 69, 1044 (1978)
33. Procaccia, I. and Levine, R.D., J. Chem. Phys. 63, 4261 (1975)
34. Jensen, C.C., Steinfeld, J.I. and Levine, R.D., J. Chem. Phys. 69, 1432 (1978)
35. Bloombergen, N. and Yablonovitch, E., Phys. Today 31, 23 (1978)
36. Fuss, W. and Kompa, K.L., Prog. Quant. Electron. 7, 117 (1981)

37. Lyman, J.L., Galbraith, H.W. and Ackerhalt, J.R., Los Alamos Sci. 3(1), 66 (1982)
38. Lin, H.M., Seaver, M., Tang, K.Y., Knight, A.E.W. and Parmenter, C.S., J. Chem. Phys. 70, 5442 (1979)
39. Lawrance, W.D. and Knight, E.W., J. Chem. Phys. 77, 570 (1982)
40. Parmenter, C.S. and Tang, K.Y., Chem. Phys. 27, 127 (1978)
41. Schwartz, R.N., Slowsky, Z.I. and Herzfield, K.F., J. Chem. Phys. 20, 1591 (1952)
42. Tanczos, F.I., J. Chem. Phys. 25, 439 (1956)
43. Stretton, J.L., Trans. Faraday Soc. 61, 1053 (1965)
44. Cottrell, T.L. and McCourby, J.C., "Molecular Energy Transfer in Gases" Butterworths, London (1961)
45. Parmenter, C.S., J. Phys. Chem. 86, 1735 (1982)
46. Beck, S.M., Liverman, M.G., Mont, D.L. and Smalley, R.E., J. Chem. Phys. 70, 232 (1979)
47. Parker, D.H., Berg, J.O. and El-Sayed, M.A., Advances in Laser Chemistry Vol. 3, ed. Zewail, A.H., Springer Series in Chemical Physics (Springer, New York)
48. Boesl, U., Neusser, M.J. and Schlag, E.W., Zeitschr. Naturforsch. 33a, 1546 (1978)
49. Antonov, V.S., Knyazew, I.N., Letokhov, V.S., Mariuk, V.M., Movshev, V.G. and Potapov, V.K. Opt. Letters 3, 37 (1978)
50. Fünfer, E. and Neuert, H., "Zählrohre and Szintillationszähler" Verlag G. Braun, Karlsruhe (1959)
51. Andreev, S.V., Antonov, V.S., Knyazev, T.N. and Letokhov, V.S., Chem. Phys. Lett. 45, 166 (1977)
52. Brophy, J.H. and Röttner, C.T., Chem. Phys. Lett. 67, 351 (1979)
53. Zapka, W. and Schäfer, F.P., Appl. Phys. 20, 287 (1979)
54. Antonov, V.S., Letokhov, V.S. and Shibanov, A.N., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 78, 2222 (1980)
55. Abakumov, G.A., Polyakov, B.I., Somonov, A.P., Tchuiko, L.S., Yaroslavtzev, V.T. and Karpov, L.Ya., Appl. Phys. B. 27, 57 (1982)
56. Long, C.L. and Bischel, W.K., I. Appl. Phys. 53, 203 (1982)
57. Turner, W.D., "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley Interscience London (1970)
58. Duncan, M.A., Dietz, T.G. and Smalley, R.E., J. Chem. Phys. 75, 2118 (1981)
59. Rebentrost, F., "Multiphoton Ionisation and Fragmentation of Polyatomic Molecules" from Laser Appl. in Chem., Plen. Pub. Corp. (1984) ed. by Kompa, K.L. and Wanner, J.
60. Jahn, H.A. and Teller, E., Proc. R. Soc. A 161, 220 (1937)
61. Jahn, H.A. Proc. R. Soc. A 164, 117 (1938)
62. Longuet-Higgins, H.C., Adv. Spectroscopy 2, 429 (1961)
63. Herzberg, G., "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules" Van Nostrand Reinhold Comp. New York (1966)
64. Sears, T., Miller, T.A. and Bondebey, V.E., J. Chem. Phys. 72, 6070 (1980)
65. Long, S.R., Meek, J.T. and Reilly, J.P., J. Chem. Phys. 79, 3206 (1982)
66. Duncan, M.A., Dietz, T.G. and Smalley, R.E., J. Chem. Phys. 75, 2118 (1981)

7. Anhang:

Programm zur Berechnung von Franck-Condon-Faktoren für Harmonische-Oszillator-Wellenfunktionen

```

      PROGRAM FF

C      THIS ROUTINE CALCULATES THE FRANCK-CONDON
C      FACTORS <N/M>**2 FOR VIBRATIONS
C      IN TWO DIFFERENT ELECTRONIC STATES
C      M ≅ VIBRATIONAL QUANTUM NUMBER OF INITIAL STATE
C      N ≅ VIBRATIONAL QUANTUM NUMBER OF FINAL STATE
C      INF ≅ FUNDAMENTAL FREQUENCY OF INITIAL STATE
C      FIF ≅ FUNDAMENTAL FREQUENCY OF FINAL STATE
C      DE ≅ DISPLACEMENT OF EQUILIBRIUM POSITION OF FINAL
C           STATE WITH RESPECT TO INITIAL STATE

C      WRITTEN BY                GÜNTER MÜLLER                15. FEB. 84

C      LATEST MODIFICATION BY    GÜNTER MÜLLER                16. FEB. 84

C      DEFINE VARIABLES

      INTEGER*2 M,N,MF,NF,MI
      REAL*4 AL,BE,X1,X2,Y1,Y2,FJ3,SU,FA,FCF,INF,FIF,DE
      REAL*4 INF,FIF,DE
      REAL*4 RM(10),RN(10)

C      ASK FOR INPUT PARAMETERS

      WRITE(5,100)
100    FORMAT
1      (' ENTER FUND. FREQ. FOR INITIAL STATE/ CM-1 >'$)
      READ(5,110)INF
110    FORMAT(F10.2)

      WRITE(5,120)
120    FORMAT
1      (' ENTER FUND. FREQ. FOR FINAL STATE /M-1 >'$)
      READ(5,110)FIF
      IF(FIF.EQ.0.)FIF=INF

      WRITE(5,160)
160    FORMAT(' ENTER DISPLACEMENT >'$)
      READ(5,110)DE

      WRITE(5,130)
130    FORMAT
1      (' ENTER QUANT. NUMB. FOR INITIAL STATE >'$)
140    FORMAT(I4)

      WRITE(5,150)
150    FORMAT
1      (' ENTER QUANT. NUMB. FOR FINAL STATE >'$)
      READ(5,140)N

```

```

C      CALCULATION OF CONSTANTS AND ARGUMENTS

      AL=(INF+FIF)/(2.*SQRT(INF*FIF))
      BE=(INF-FIF)/(2.*SQRT(INF*FIF))
      X1=-BE/(2*AL)
      X2=-X1
      Y1=(AL+BE)*DE/(AL*SQRT(2.))
      Y2=-DE/(AL*SQRT(2.))

C      CALCULATE FACTORIALS IN A RECURSIVE FORMULA
C      SET INITIAL VALUES FOR RM,RN,MF,NF

      MF=1
      MF=1
      RM(1)=0.
      RM(2)=1.
      RN(1)=0.
      RN(2)=1.

C      M! AND RM!

      DO 5 J1=1,M
      RM(J1+2)=(2*X1*RM(J1)+Y1*RM(J1+1))/FLOAT(J1)
      MF=MF*J1
5      CONTINUE

C      N! AND RN!

      DO 6 J2=1,N
      RN(J2+2)=(2*X2*RN(J2)+Y2*RN(J2+1))/FLOAT(J2)
      NF=NF*J2
6      CONTINUE

C      CALCULATION OF SUMMATION LIMIT

      MI=MINO(M,N)

C      SET INITIAL FACTOR FJ3

      FJ3=1
      SU=RM(M+2)*RN(N+2)

C      SUMMATION OF ELEMENTS RM(J)*RN(J) WITH APPROPRIATE FACTOR FJ3

      DO 7 J3=1,MI
      FJ3=FJ3*FLOAT(J3)*AL
      SU=SU+RM(M+2-J3)*RN(N+2-J3)/FJ3
7      CONTINUE

C      CALCULATE PRE-FACTOR FA

      FA=EXP(-DE*DE*(AL+BE)/(4*AL))*SQRT(FLOAT(NF*MF)/AL)

C      CALCULATE RESULTANT FRANCK-CONDON FACTOR

      FCT=(FA*SU)**2

```

```
C      DISPLAY RESULT

      WRITE(5,170)FCF
170    FORMAT(' FRANCK-CONDON-FACTOR: ',F6.4)

C      ASK FOR NEW QUANTUM NUMBERS

      GOTO 180
      END
```

Zum Abschluß möchte ich mich noch bei den Damen und Herren bedanken, die durch ihre Mitwirkung sehr zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Als erstes möchte ich meinen Dank Herrn Prof. K.L. Kompa aussprechen, in dessen Laserchemie-Abteilung im Max-Planck-Institut für Quantenoptik ich diese Arbeit unter optimalen Voraussetzungen und mit einem Höchstmaß an Unterstützung durchführen konnte.

Weiter bedanken darf ich mich bei:

Dr. J. Lyman (Los Alamos National Laboratory) und Prof. P. Houston (Cornell University Ithaka) für die Mitarbeit an den Experimenten zur stoßinduzierten Schwingungsrelaxation und deren Auswertung.

Dr. S. Trushin (Institut of Physics Minsk) für die Beteiligung an den Messungen zur Zweistufenionisation.

Dr. W. Fuß, Dr. H. Hornburger, Dr. H. Schröder für wertvolle Diskussionen und Anregungen.

Den Herren F. Aigner, W. Frisch und J. Hartmann für technischen Beistand beim Aufbau der Experimente.

Herrn M. Braun für seine Unterstützung im Zusammenhang mit der PDP-11 Rechenanlage.

Frau J. Pfister für das Anfertigen der Zeichnungen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. W. Schmid, der mir während der ganzen Arbeit in sehr vielen technischen und physikalischen Fragen mit Rat und Tat zur Seite stand und der mir bei der Durchsicht des Manuskriptes behilflich war.

Biographische Daten:

Günter Müller

Geburtsdatum:

28. April 1955

Geburtsort:

Augsburg BRD

Staatsbürgerschaft:

deutsch

Familienstand:

ledig

Gegenwärtige Adresse:

dienstlich:

Max-Planck-Institut für

Quantenoptik

8046 Garching

privat:

Elias-Holl-Str. 19

8901 Stadtbergen/Augsburg

Ausbildung und beruflicher Werdegang:

Institution:

Dauer:

Abschluß:

Volksschule Stadtbergen

1961-1965

Holbein Gymnasium Augsburg

1965-1974

Abitur

Grundwehrdienst

1974-1975

Studium der Fächerkombination

1975-1981

Staatsexamen

Mathematik/Physik für das

Lehramt an Gymnasien an der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

Promotionsstudium Physik

1981-1984

Institut für Quantenoptik

in Garching/München bei

Prof. K.L. Kompa

Wissenschaftlicher Mitar-

seit 1984

beiter am Max-Planck-Insti-

tut für Quantenoptik in

Garching/München

